



TRANSFERT COUPLE ELECTRON/PROTON ET RUPTURE DE LIAISON DANS LES PROCESSUS ELECTROCATALYTIQUES

Guillaume Passard

► To cite this version:

Guillaume Passard. TRANSFERT COUPLE ELECTRON/PROTON ET RUPTURE DE LIAISON DANS LES PROCESSUS ELECTROCATALYTIQUES. Catalyse. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2014. Français. NNT : . tel-01067494

HAL Id: tel-01067494

<https://theses.hal.science/tel-01067494>

Submitted on 23 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS DIDEROT (PARIS 7)

Sorbonne Paris Cité

Ecole doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique

de Paris-Centre (ED 388)

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire

DOCTORAT
ELECTROCHIMIE

GUILLAUME PASSARD

**TRANSFERT COUPLE ELECTRON/PROTON ET RUPTURE DE LIAISON DANS
LES PROCESSUS ELECTROCATALYTIQUES**

**PROTON COUPLED ELECTRON TRANSFER AND BOND BREAKING IN
ELECTROCATALYTIC PROCESSES**

*Etudes mécanistiques de la rupture de liaison C-O dans la catalyse de réduction
électrochimique du CO₂ en CO par des porphyrines de fer et de la liaison C-métal
dans la catalyse de réduction d'une porphyrine de cobalt alkylée*

Thèse dirigée par Cyrille Costentin et Marc Robert

Soutenue le 11 juillet 2014 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs	Dr. Alain DERONZIER	DRCE CNRS, Grenoble
	Prof. Anna PROUST	PR UP6, Paris
Président	Prof. Jean-Michel SAVEANT	DRCE CNRS, Paris
Examineurs	Dr. Vincent ARTERO	DR, CEA Grenoble
	Prof. Cyrille COSTENTIN	PR UP7, Paris
	Prof. Marc ROBERT	PR UP7, Paris

UNIVERSITE PARIS DIDEROT (PARIS 7)

Sorbonne Paris Cité

Ecole doctorale de Chimie Physique et de Chimie Analytique

de Paris-Centre (ED 388)

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire

DOCTORAT
ELECTROCHIMIE

GUILLAUME PASSARD

**TRANSFERT COUPLE ELECTRON/PROTON ET RUPTURE DE LIAISON DANS
LES PROCESSUS ELECTROCATALYTIQUES**

**PROTON COUPLED ELECTRON TRANSFER AND BOND BREAKING IN
ELECTROCATALYTIC PROCESSES**

*Etudes mécanistiques de la rupture de liaison C-O dans la catalyse de réduction
électrochimique du CO₂ en CO par des porphyrines de fer et de la liaison C-métal
dans la catalyse de réduction d'une porphyrine de cobalt alkylée*

Thèse dirigée par Cyrille Costentin et Marc Robert

Soutenue le 11 juillet 2014 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs	Dr. Alain DERONZIER	DRCE CNRS, Grenoble
	Prof. Anna PROUST	PR UP6, Paris
Président	Prof. Jean-Michel SAVEANT	DRCE CNRS, Paris
Examineurs	Dr. Vincent ARTERO	DR, CEA Grenoble
	Prof. Cyrille COSTENTIN	PR UP7, Paris
	Prof. Marc ROBERT	PR UP7, Paris

« *Qu'est ce qu'on est serré au fond de cette boîte* »

Patrick Sébastien

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie Moléculaire de l'Université Denis Diderot dirigé par Mr. Benoît Limoges. Je le remercie de m'avoir accueilli entre ses murs.

Mme Anna Proust et Mr. Alain Deronzier me font l'honneur d'être les rapporteurs de ces travaux de thèse, je les en remercie vivement. Mr Vincent Artéro m'a fait l'honneur de juger ces travaux, je lui adresse ici de sincères remerciements.

Je tiens à remercier très vivement Mr. Cyrille Costentin qui m'a appris les rouages de l'analyse mécanistique et il me reste encore beaucoup de choses à apprendre à ses côtés. Sa patience, sa disponibilité, sa bienveillance et l'ensemble de ses conseils d'une clarté remarquable ont été précieux tout au long de ces trois années. Il a dirigé ces travaux avec ferveur et enthousiasme. Je tiens à lui exprimer dans ses quelques mots ma plus profonde gratitude et mon plus grand respect.

Je tiens aussi à remercier sincèrement Mr. Marc Robert, il a su garder un œil attentif et bienveillant sur l'ensemble de ses travaux durant ces trois années. C'est d'ailleurs son éternel optimisme, dynamisme et sa ferveur envers ces travaux qui m'ont permis de continuer à avancer. Il a su me transmettre nombres de concepts fondamentaux par l'intermédiaire de son cours mais aussi lors de nombreuses discussions animées.

C'est aussi à Mr. Jean-Michel Savéant que je dois exprimer de très sincères remerciements, non seulement pour les échanges enrichissants de toutes sortes mais aussi pour son implication constante. Il a su partager avec moi toute sa culture scientifique mais aussi sa culture en général, qui n'ont pas d'égale à mes yeux. Il a fait avancer ces travaux, veiller constamment sur ceux-ci et apporter sa contribution à la manière d'un véritable directeur de thèse. Pour tout cela, je le remercie très vivement.

Et comme Mr. Jean Michel Savéant aime le rappeler, nous étions une armée qu'il aime qualifier de « mexicaine » composée de trois généraux et d'un soldat. Je me permets de détourner et de m'approprier une de ses formules, « mais quels généraux ! ». En effet à eux trois et chacun à leur manière, ils ont su apporter leurs contributions à ses travaux et éclairer si souvent mes lanternes. Je tiens à nouveau à leur exprimer mes remerciements les plus sincères non seulement pour ce travail mais aussi pour les opportunités qu'ils m'ont offertes.

J'ai une pensée toute particulière pour Samuel Drouet, ancien post-doc, qui m'a refilé le « bébé ». Il a élagué une bonne partie du travail sur la FeTPP, c'est d'ailleurs aussi à lui que je dois la synthèse des porphyrines (CAT et FCAT) et les travaux précurseurs concernant CAT. Il m'a transmis ses connaissances en synthèse, domaine qui restait inconnu pour moi et cela dans la bonne humeur qui le caractérise et pour cela je le remercie profondément.

Je vais remercier l'ensemble des membres du LEM, pour leurs coups de mains, leurs soutiens et leurs compagnies, vous avez su égayer mon quotidien entre ces murs verts. Je vais en citer quelques uns, notamment Cédric Tard et Julien Bonin pour leur sympathie et toute l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois années, toutes nos discussions sportives, télévisuelles... Jeanne Copry ma maman de substitution ici, Daniel Antoine pour ses

commandes et son apport technique si précieux, Julie Roy pour sa gestion hors pair, Sihem Groni pour sa bienveillance (mon mercure va te manquer) et ses pizzas, et Guillaume le verrier avec qui nous avons beaucoup interagi lors de la fabrication des nouvelles électrodes.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des thésards et post-docs qui sont passés au laboratoire durant ces années (véritable mélange culturelle d'ici et d'ailleurs). Ils ont su animer la vie au laboratoire, le bureau, les soirées, parfois même les week-ends. Votre compagnie et votre bonne humeur ont été un des éléments primordiaux au cours de ces trois années. D'ailleurs certains d'entre vous ne sont pas restés de simples collègues, mais sont devenus des ami(e)s !

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr. Frédéric Gloaguen qui dans un premier temps m'a initié à l'électrochimie lors de mon stage de M2 et qui a rendu possible cette thèse au LEM par son soutien lors de ma candidature.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux autres personnes que j'ai eu la chance de croiser dans les couloirs du bâtiment Lavoisier, et notamment lors des enseignements.

Je vais remercier également mes amis mayennais (expatriés à Paris, ailleurs ou pas) qui m'ont apportés leurs soutiens avant et durant ces trois ans. Grâce à vous, les week-ends de retour au pays, vos déplacements à la capitale ou les soirées avec les mayennais parisiens ont été des plus revigorants (même si je ne pense pas que ce terme soit des plus approprié). Merci encore à vous tous pour votre incorrigible joie de vivre. Certes nos choix de vie, de parcours sont parfois très différents mais les liens qui nous unissent resteront.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble de ma famille, ainsi que Laurence et Jean Louis, pour leur soutien sans faille même de loin, et spécialement mes parents sans qui je ne serai pas là, ils ont toujours su me porter vers le haut de part leurs encouragements, leurs soutiens moral et financier, bref simplement pour ce qu'ils sont. Vous avez toujours cru en moi et pour cela je vous remercie.

Enfin je voudrais remercier de tout mon cœur Mélanie, pour sa patience quotidienne parce qu'il en a fallu, son soutien à toute épreuve et tout simplement pour sa présence à mes côtés dans les moments passés, présents et futurs.

Sommaire

Introduction générale.....	7
-----------------------------------	----------

Chapitre 1. Casser des liaisons à l'aide d'électrons et de protons. Modèles et enjeux en catalyse	11
--	-----------

I. Transfert couplé électron/proton.....	12
II. Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison.....	21
III. Les enjeux en catalyse.....	28

Chapitre 2. Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison carbone-oxygène dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par la Fe(Cl)TPP.....	33
---	-----------

I. La réduction électrochimique du CO ₂	35
II. La méthode de l'analyse du pied de la vague	46
III. Détermination du mécanisme de coupure de liaison carbone-oxygène. Effet des acides de Brönsted sur la catalyse	53
III.1. Electrolyse préparative	54
III.2. Analyse des réponses en voltamétrie cyclique	55
III.3. Mécanisme de coupure de la liaison carbone-oxygène	72
IV. Conclusion	79

Chapitre 3 : Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison métal-carbone : illustration par la catalyse de réduction d'un dérivé halogénoalkylé par une porphyrine de cobalt	81
--	-----------

I. La liaison métal-carbone.....	82
II. Etude expérimentale	85
II.1. Vague Co(II)/Co(I)	85
II.2. Vague catalytique	89

III. Etude mécanistique	91
III.1. Le mécanisme séquentiel	94
III.2. Mécanisme incluant un transfert d'électron et une coupure de liaison concertés suivi d'un transfert de proton	98
III.3. Mécanisme « tout concerté » où le transfert d'électron, la rupture de liaison et le transfert de proton sont concertés	98
III.4. Mécanisme où le transfert d'électron est suivi d'une rupture de liaison et d'un transfert de proton concerté.....	100
III.5. Effet cinétique isotopique.....	106
IV. Conclusion	109
Chapitre 4 : Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison carbone-oxygène dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par la Fe(Cl)TDHPP et la Fe(Cl)DF₅DDHPP	111
<hr/>	
I. Fe(Cl)TDHPP, un catalyseur prometteur pour la réduction du CO ₂ en CO. Rôle des groupements phénoliques	115
II. Etude mécanistique de la catalyse de réduction du CO ₂ en CO par Fe(Cl)DF ₅ DDHPP (FCAT), une clef pour la compréhension du mécanisme de réduction du CO ₂ avec Fe(Cl)TDHPP (CAT).....	118
II.1. Etude expérimentale	120
II.2. Analyse de la pré-vague.....	123
II.3. Second transfert électronique et protonation de l'adduit Fe(I)CO ₂ ^{•-}	126
II.4. Un second transfert d'électron concerté avec un transfert de proton et la rupture d'une liaison carbone-oxygène	131
III. Conclusion.....	139
Chapitre 5 : Analyse comparative de différents catalyseurs moléculaires homogènes pour la réduction sélective du CO₂ en CO. Discussion : les clefs d'une catalyse efficace.....	143
<hr/>	
I. La fréquence de renouvellement de cycle (<i>TOF</i>) et le nombre de cycle (<i>TON</i>).....	147
II. Analyse comparative avec d'autres catalyseurs moléculaires pour la réduction sélective du CO ₂ en CO	161
III. Les clefs d'une catalyse efficace	166
Conclusion générale	171
<hr/>	

Partie expérimentale 175

I. La voltamétrie cyclique.....	176
II. Electrolyse préparative	182
III. Synthèse	188
III.A. Synthèse de la Fe(Cl)TPP.....	188
III.B. Synthèse de la CoTPP.....	188
III.C. Synthèse de CAT	189
III.D. Synthèse de FCAT.....	191

Annexes..... 195

Annexe 1 : équation globale de la constante de vitesse apparente du mécanisme de réduction du CO ₂ en CO catalysée par la FeTPP	196
Annexe 2. Expression de l'équation régissant le mécanisme tout concerté du mécanisme de la réduction des dérivées chloroalkylées catalysée par la CoTPP	199
Annexe 3. Expression du courant et du courant de plateau dans le cadre de la réduction du CO ₂ en CO catalysée par CAT et FCAT	204
Annexe 4. Détermination du potentiel standard du couple CO ₂ /CO dans le DMF en présence d'un acide	210

Bibliographie..... 215

Liste des abréviations

CDET	Concerted Dissociative Electron Transfer
C.E.	Contre électrode
CPET	Concerted Proton Electron Transfer
CPETBB/F	Concerted Proton Electron Transfer Bond Breaking/Formation
DF ₅ DDHPP	Dipentafluoro-didihydroxyphényl porphyrine
DMF	Diméthylformamide
EIA	Energy Information Administration
ENH	Electrode normale à hydrogène
EPT	Electron Proton Transfer
E.T.	Electrode de travail
KIE	Kinetic Isotopic Effect
PCET	Proton Coupled Electron Transfer
PCETBB/F	Proton Coupled Electron Transfer Bond Breaking/Formation
PET	Proton Electron Transfer
PS II	Photo System II
Réf.	Electrode de référence
TDHPP	Tétradihydroxyphényl porphyrine
TDMPP	Tétradiméthoxyphényl porphyrine
TFE	Trifluoroéthanol
TPP	Tétraphényl porphyrine
<i>TOF</i>	Turnover Frequency
<i>TOF</i> ₀	Turnover Frequency à surtension nulle
<i>TOF</i> _{max}	Turnover Frequency maximale
<i>TON</i>	Turnover Number

Notations

- Notations latines

C	Concentration
D	Energie de dissociation homolytique d'une liaison
D_X	Coefficient de diffusion de l'espèce X
E	Potentiel
E^0	Potentiel standard
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
F	Constante de Faraday (96485 C mol ⁻¹)
G	Enthalpie libre
ΔG^0	Force motrice
ΔG^\ddagger	Enthalpie libre d'activation
i	Intensité du courant
i_p	Intensité du courant de pic
i_p^0	Intensité du courant de pic d'une vague à un électron
i_{pl}	Intensité du courant de plateau d'une vague catalytique
k	Constante de vitesse
k_{app}	Constante de vitesse apparente
k_{diss}	Constante de vitesse de dissociation
k_f	Constante de vitesse du transfert électronique aller
k_s	Constante de vitesse standard de transfert électronique
K	Constante d'équilibre
m	Masse
M	Masse molaire
N	Nombre de mole
P	Probabilité du transfert électronique
R	Constante des gaz parfait (8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
R_u	Résistance non compensée
S	Surface d'électrode
T	Température

t	Temps
v	Vitesse de balayage
x	Distance à l'électrode
Z	Facteur pré-exponentiel
Z^{el}	Facteur de collision électrochimique

- Notations grecques

α	Coefficient de symétrie du transfert électronique
χ	Coefficient de transmission
Γ^0	Concentration surfacique
η	Surtension
λ	Energie de réorganisation
λ_0	Energie de réorganisation du solvant
λ_0^{ET}	Energie de réorganisation du solvant due au transfert électronique
λ_0^{PT}	Energie de réorganisation du solvant due au transfert de proton
μ	Epaisseur de la couche de réaction
θ	Fraction de la surface d'électrode inhibée

Introduction générale

Une des grandes questions et un des principaux enjeux du XXIème siècle est de savoir comment répondre à la demande énergétique croissante.

Rien que pour l'électricité, la consommation annuelle est très importante ; elle a été estimée à 20000 TWh en 2010 par l'EIA (Energy Information Administration), l'agence gouvernementale américaine de l'énergie. Celle-ci augmente constamment et a plus que doublé dans les quarante dernières années. Elle devrait subir une hausse estimée à 56 % d'ici 2040. Cette croissance est principalement due au développement économique des pays émergents, tels que l'Inde et la Chine, qui à eux seuls devraient représenter 50 % de la consommation mondiale en 2040, soit une hausse de 90 % de leur consommation actuelle selon l'IEA.

Les principales sources d'énergie primaire sont les combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel qui représentent environ 80 % de la production annuelle, et vraisemblablement cela sera toujours le cas en 2040. Les autres sources d'énergies sont l'énergie nucléaire (environ 6 %) issue de la fission dont le principal inconvénient est la gestion des déchets, et les énergies renouvelables (environ 14 %) qui restent peu utilisées pour le moment.

L'augmentation globale de la consommation d'énergie issue des énergies fossiles va conduire à une augmentation de 46% des émissions de CO₂, principal gaz à effet de serre produit par l'homme. Cela amènera le total des émissions de CO₂ de 31 à 45 Gt/an.

L'augmentation considérable de ces émissions conduit donc à une accumulation du CO₂ dans l'atmosphère, puisque chaque année environ 40 % du CO₂ produit s'accumule dans l'atmosphère, impliquant une hausse de la concentration de celui-ci. D'ailleurs pour la première fois, le seuil des 400 ppm a été dépassé en 2013 dans la station de mesure de Mauna Loa à Hawaï, station où les premières mesures (1958) de l'ère moderne ont été réalisées. Cette augmentation de la concentration en CO₂ est largement responsable de l'accentuation du réchauffement climatique.

Il semble donc nécessaire de trouver des sources d'énergie alternative non ou peu génératrices de CO₂ pour répondre à la demande croissante mais également pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Parallèlement, la valorisation de CO₂ après captage sur les lieux de

production (usines, centrales...) est une approche prometteuse pour stocker les énergies intermittentes et renouvelables disponibles en quantité considérable (lumière solaire, vent...) et pour fabriquer des produits à haute valeur ajoutée ou ayant un fort intérêt industriel. En effet, la réduction électrochimique du CO_2 mène à de nombreux produits, comme des molécules à haute valeur énergétique (acide formique, méthanol...) ou à des hydrocarbures légers (alcane et alcène à chaînes courtes). Cependant en raison de la forte inertie du dioxyde de carbone, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs permettant une activation de celui-ci et l'utilisation d'une quantité minimale d'énergie primaire.

A travers les travaux décrits dans ce manuscrit, nous allons chercher à comprendre quelles sont les clefs pour élaborer un catalyseur moléculaire efficace pour la réduction du CO_2 . Dans un premier temps, après une présentation des modèles utilisés et des enjeux de ces modèles en catalyse, un catalyseur connu (une porphyrine de fer) pour la réduction du CO_2 va être étudié afin de comprendre la réaction d'un point de vue mécanistique. Ensuite toujours dans le but de comprendre les clefs d'une catalyse efficace, une autre réaction catalytique impliquant la coupure d'une liaison métal carbone va être analysée. A la lumière de ces deux mécanismes, des catalyseurs plus élaborés vont être étudiés pour la réduction du CO_2 . Enfin, une comparaison des différents catalyseurs présentés dans ce manuscrit et de ceux décrits dans la littérature pour la réduction du CO_2 en CO va être faite pour les juger en termes de performances. Ceci mènera à une série de conclusions sur les éléments importants permettant l'élaboration de catalyseur efficace aussi bien pour la réduction du CO_2 que, plus généralement pour la catalyse d'activation des petites molécules.

Chapitre 1. Casser des liaisons à l'aide d'électrons et de protons. Modèles et enjeux en catalyse

I. Transfert couplé électron/proton

Les transferts électroniques jouent un rôle prépondérant dans de nombreux processus naturels ou artificiels.¹ La photosynthèse,² la respiration,³ la conversion réversible des protons en dihydrogène par les hydrogénases⁴ sont quelques exemples de réactions initiées par un transfert électronique. L'injection ou l'extraction d'un électron à une molécule grâce à un donneur ou un accepteur d'électron homogène ou hétérogène va permettre d'obtenir la forme réduite ou oxydée de celle-ci. La molécule réduite ainsi obtenue est plus basique et la molécule oxydée plus acide que la molécule initiale. Ce changement de basicité ou d'acidité au sens de Brønsted ou de Lewis déclenche le plus souvent une association de ce transfert électronique à des réactions chimiques tel que des coupures/formations de liaisons.^{5,6} Ces réactions chimiques de formation/coupage de liaison sont dépendantes de l'environnement direct de la molécule. La présence d'un donneur ou d'un accepteur de proton à proximité du lieu du transfert électronique peut provoquer des transferts de proton. Une molécule réduite, donc plus basique, cherche à capter un proton. Le donneur de proton peut être le solvant, ou bien un acide libre en solution ou directement greffé sur la molécule. De même une molécule oxydée et donc plus acide cherche à libérer un proton. Un accepteur de proton, une fonction basique à proximité permet ce transfert. Ces changements d'acido-basicité au sens de Brønsted permettent donc le couplage entre transfert d'électron et de proton. Ces couplages sont nommés réactions de PCET (acronyme de Proton Coupled Electron Transfer).⁷ Leur présence dans de nombreux processus naturels explique l'intérêt porté à ce mécanisme fondamental. Des réactions de PCET ont notamment été identifiées dans la ribonucléotide réductase^{8,9} et dans le Photosystème II (PS II)^{10,11,12,13} impliqué dans la photosynthèse. Dans ce dernier système, ces réactions de PCET consistent notamment en l'oxydation d'un amino acide, la tyrosine qui a été étudiée à partir de mimes « biomimétiques », dont le plus simple est le phénol.^{14,15,16} La compréhension de ces processus est importante pour comprendre pourquoi ils sont naturellement efficace.

Les réactions de PCET présentent un autre intérêt et non des moindres. Le contexte actuel présenté dans l'introduction générale montre l'importance des enjeux énergétiques, notamment la nécessité de trouver des sources d'énergies alternatives aux ressources fossiles et de développer les énergies renouvelables. Les difficultés scientifiques et technologiques

sont nombreuses sur ce chemin. Le stockage des énergies renouvelables est un point important car les ressources comme par exemple le solaire et l'éolien sont intermittentes. L'énergie électrique produite à partir de l'énergie solaire via la technologie photovoltaïque doit être stockée pour permettre une utilisation sur demande. La liaison chimique comme mode de stockage de l'énergie est une solution particulièrement pertinente, par exemple le dihydrogène a une énergie massique supérieure à celle de l'essence, 142 MJ kg^{-1} contre 45 MJ kg^{-1} . Ce stockage peut donc s'effectuer de façon préférentielle dans des petites molécules telles que H_2 , CO , le formiate (HCOO^-), le méthane (CH_4) ou le méthanol (CH_3OH). Ces molécules sont en effet de bons vecteurs énergétiques et certaines d'entre elles sont des hydrocarbures légers. Le stockage de l'énergie électrique dans des liaisons chimiques par l'intermédiaire de ces molécules va nécessiter l'activation de molécules telles que H_2O ou CO_2 , précurseurs de ces petites molécules. Leur intérêt en tant que substrat pour le stockage de l'énergie est leur abondance dans notre environnement. Les ressources en eau sont quasi-inépuisables. Les quantités de dioxyde de carbone produite chaque année sont considérables (31 milliards de tonnes) dont la moitié s'accumule dans l'atmosphère, contribuant fortement au réchauffement climatique. Ces énormes quantités de CO_2 , actuellement très faiblement utilisées (200 Mt/an par l'industrie), pourraient si elles sont captées avant leur émission, être utilisées massivement comme substrat. Valoriser ce déchet est donc intéressant. L'activation de H_2O ou du CO_2 nécessite l'utilisation de catalyseurs, en raison de leur forte inertie, et n'est intéressante que si l'énergie nécessaire à cette activation est inférieure à l'énergie stockée dans la molécule de H_2 , CO ou de CH_3OH . Une activation de ces molécules vectrices de l'énergie est aussi nécessaire pour permettre une utilisation de l'énergie stockée à tout moment. Cette production d'énergie à partir de dihydrogène ou de méthanol, ce « déstockage » de l'énergie peut se faire grâce aux piles à combustible. Afin que ces piles soient efficaces, l'utilisation de catalyseur pour l'oxydation de H_2 est également nécessaire, tout comme pour la réaction cathodique (réduction du dioxygène en eau). Toutes ces étapes sont résumées dans le schéma I.1. L'utilisation de catalyseurs est nécessaire dans deux des étapes clefs de ce schéma.

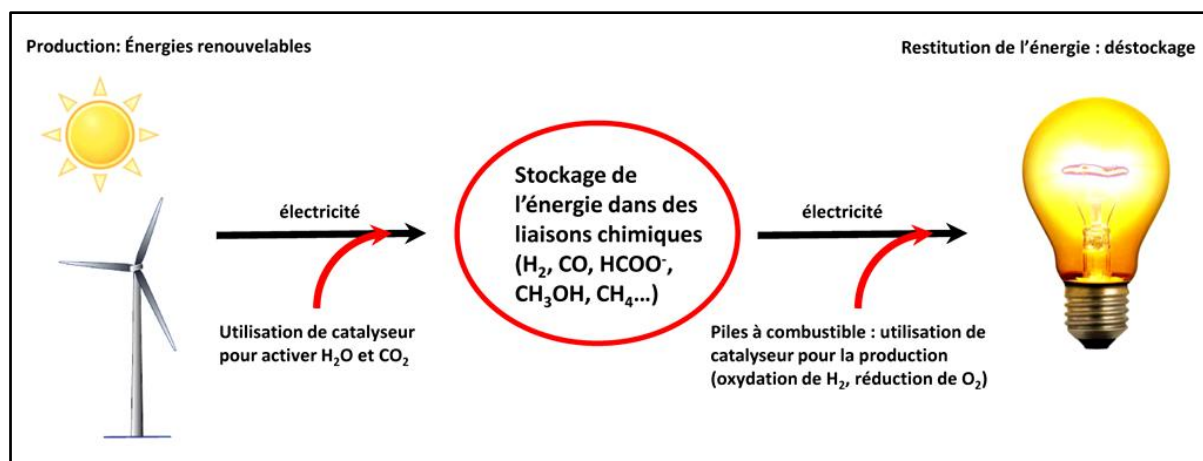
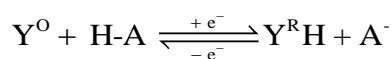


Schéma I.1. Stockage de l'énergie électrique fournie par les énergies renouvelables et conversion de cette énergie stockée en énergie électrique.

Ces étapes de stockage et de production de l'énergie nécessitent donc l'activation de petites molécules telles que H₂O, CO₂ ou O₂, via des réactions de transferts électroniques. En effet, il s'agit de stocker un flux d'électron dans une liaison ou d'en générer un à partir d'une liaison, et cela grâce à l'utilisation d'un catalyseur. Comme il a été expliqué précédemment, ces transferts d'électrons vont provoquer des changements d'acido-basicité des molécules au sens de Brønsted et donc engendrer des transferts de protons. Les réactions de catalyse d'activation de ces petites molécules impliquent donc systématiquement des réactions de PCET, que ce soit lors de l'oxydation ou la réduction de l'eau en dioxygène ou dihydrogène,^{12,17} mais aussi lors de la réduction de l'oxygène,^{18,19} ou encore lors de la réduction du dioxyde de carbone.^{20,21} L'élaboration de catalyseurs efficaces, sélectifs et bon marché pour ces réactions est très difficile. Il est nécessaire de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués pour la mise au point de catalyseurs efficaces. En particulier, une connaissance fine des mécanismes des réactions de PCET est nécessaire pour comprendre d'un point de vue fondamental les facteurs contrôlant la cinétique des processus catalytiques. C'est un des objectifs principaux de cette thèse. Différents modèles ont été développés pour décrire la cinétique des réactions de PCET, ils sont présentés dans la suite de ce chapitre.

Afin de décrire le couplage des transferts d'électron et de proton, considérons la réaction électrochimique suivante :



L'électrochimie et plus précisément la voltamétrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude mécanistique de cette réaction. La mesure du courant est une indication directe de la cinétique de la réaction et dans ce cas, l'électrode est le donneur d'électron en réduction et l'accepteur en oxydation. Cependant précisons que les modèles présentés par la suite peuvent aussi s'appliquer dans le cas où le donneur/accepteur d'électron est homogène.

Les deux étapes élémentaires que sont le transfert d'électron et le transfert de proton, peuvent être associées de façon séquentielle.²² Ces deux possibilités peuvent être représentées sous la forme d'un schéma carré (schéma I.2).

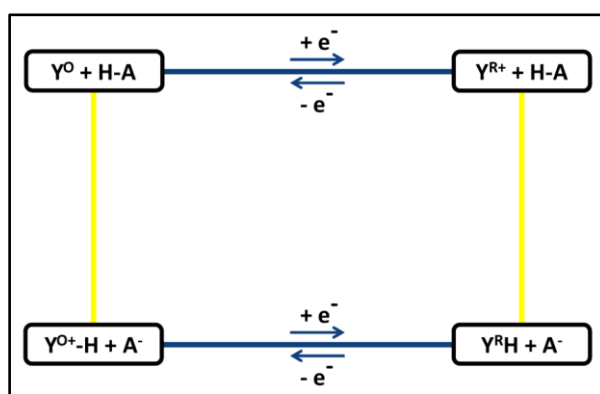


Schéma I.2. Bleu : transfert d'électron ; jaune : transfert de proton ; Y^O : forme oxydée de la molécule ; Y^R : forme réduite.

L'état initial et l'état final sont dans les « coins » opposés en haut à gauche et en bas à droite. L'un comme l'autre de ces états peut être considéré comme initial ou final suivant qu'il s'agisse d'une réduction ou d'une oxydation. En effet l'ensemble des modèles développés dans ce travail peut s'appliquer aux deux situations. Cependant pour des raisons de clarté, seule la réduction est présentée dans ce manuscrit. Ceci est également justifié par le fait que l'ensemble des réactions mises en jeu dans ce travail de thèse sont des réductions. Les intermédiaires réactionnels sont dans les deux autres « coins ». Ces deux mécanismes sont dits séquentiels car les deux étapes élémentaires ont lieu l'une à la suite de l'autre. Si le transfert d'électron précède le transfert de proton alors il s'agit d'un mécanisme EPT (acronyme d'Electron Proton Transfer). Dans le cas inverse, c'est-à-dire pour un transfert de proton précédant un transfert d'électron, le mécanisme est nommé PET (acronyme de Proton Electron Transfer).

Dans le cas d'un mécanisme séquentiel, le transfert de proton est considéré le plus souvent comme étant à l'équilibre.^{23,24,25,26} En effet les transferts de protons sont dans la majorité des cas rapides et donc à l'équilibre. Ceci permet alors de considérer le transfert d'électron comme étant l'étape cinétiquement déterminante. La théorie de Marcus-Hush^{5,27,28,29} peut donc décrire cette étape puisqu'il s'agit d'un transfert d'électron par « sphère externe » caractérisé par l'équation I.1 :



En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de découpler le mouvement des électrons et des noyaux. La réorganisation nucléaire est considérée comme infiniment lente par rapport au transfert électronique. La dynamique nucléaire impliquant la réorganisation intramoléculaire et la réorganisation du solvant va donc gouverner la dynamique de ce transfert. Les profils d'énergie potentielle du réactif et du produit en fonction des coordonnées de réaction sont représentés par des paraboles (figure I.1). Comme on le voit dans l'équation I.2, ce modèle permet de relier la barrière d'activation ΔG^\ddagger à la force motrice ΔG^0 . La barrière intrinsèque, soit à force motrice nulle, est égal à $\lambda/4$. λ correspond à l'énergie de réorganisation nucléaire due au transfert d'électron et rend compte aussi bien de la réorganisation du solvant que de la réorganisation intramoléculaire. Pour atteindre l'état de transition où le réactif et le produit possèdent la même énergie, une pré-organisation des atomes est nécessaire pour rendre le transfert d'électron possible. La barrière d'activation est donnée par l'expression I.2 :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 \quad I.2$$

La vitesse de la réaction a pour expression l'équation I.3 :

$$k = Z \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right) \quad I.3$$

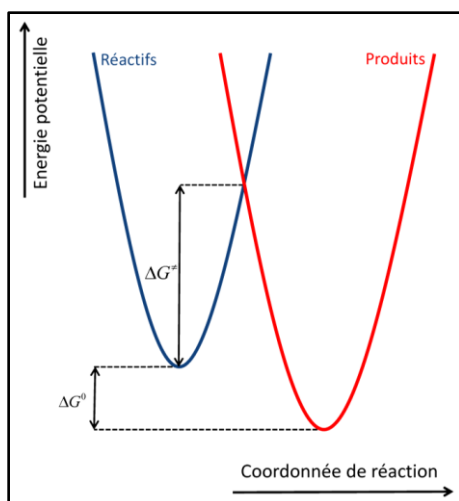


Figure I.1. Profils d'énergie potentielle des réactifs (bleu) et des produits (rouge) : modèle de Marcus-Hush.

Le facteur pré-exponentiel Z est le produit d'un facteur de collision électrochimique avec le coefficient de transmission. Dans une approche simple, ce facteur de collision électrochimique, appelé Z^{el} , est déduit de la théorie des collisions³⁰ et le coefficient de transmission, nommé χ , rend compte de l'efficacité du transfert électronique. L'expression de Z^{el} est la suivante (I.4) :

$$Z^{el} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad \text{I.4}$$

où M est la masse molaire du réactif, et l'expression de χ (I.5) correspond à :

$$\chi = \frac{2P}{1+P} \quad \text{I.5}$$

P correspond à la probabilité de transfert électronique. Celle-ci peut être déterminée par une approche de type Landau-Zener.^{31,32} Si $P=1$, alors le transfert est considéré comme adiabatique, et comme non adiabatique si $P \ll 1$.

Le modèle de Marcus-Hush permet donc de décrire la cinétique des mécanismes séquentiels impliquant un transfert d'électron et de proton. Cependant certains faits expérimentaux relatifs aux réactions de PCET ne suivent pas le modèle de Marcus-Hush et ne peuvent

s'expliquer par celui-ci.²² Le caractère séquentiel du mécanisme implique le passage par un intermédiaire réactionnel haut en énergie. C'est pourquoi l'idée a été développée selon laquelle le transfert électronique et le transfert de proton peuvent avoir lieu simultanément, en une seule étape élémentaire. Le gain thermodynamique est alors important car le passage par l'un ou l'autre des intermédiaires haut en énergie est évité. L'étape cinétiquement déterminante va donc bénéficier de l'ensemble de la thermodynamique offerte par le processus. Cependant cette réaction concertée est a priori cinétiquement intrinsèquement moins favorable que les chemins séquentiels car elle est « ter-moléculaire » (électrode, espèce à réduire/oxyder et donneur/accepteur de proton). Le facteur pré-exponentiel est donc directement impacté en raison d'un abaissement de la fréquence de collision. Il peut également diminuer en raison du transfert simultané de l'électron et du proton dans l'état de transition (baisse du coefficient de transmission χ). Cette concertation entre les transferts d'électron et de proton vient donc ajouter une voie supplémentaire sur le schéma carré (schéma I.3). On parle alors de transfert d'électron et de proton concertés ou de CPET (acronyme de Concerted Proton Electron Transfer). S'appliquant uniquement au transfert électronique en « sphère externe », le modèle de Marcus-Hush ne permet pas de décrire ce mécanisme. C'est pourquoi plusieurs modèles ont été développés pour décrire cette réaction de CPET, notamment par Cukier^{33,34,35} et Hammes-Schiffer.^{36,37,38} Ces modèles ont pu être appliqués à l'étude des systèmes homogènes.

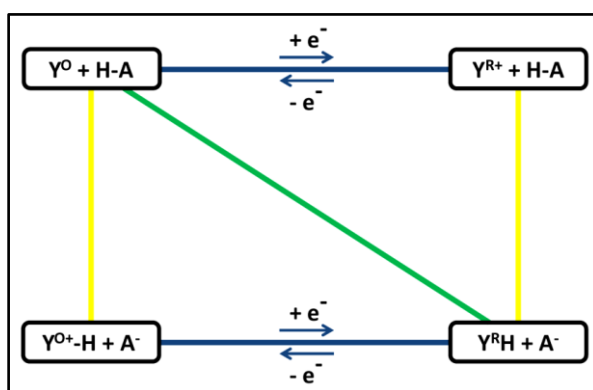


Schéma I.3. Bleu : transfert d'électron ; jaune : transfert de proton ; vert : transfert d'électron et de proton concertés ou CPET ; Y^O : forme oxydée de la molécule ; Y^R : forme réduite.

En considérant toujours une réaction de PCET électrochimique, un autre modèle plus simple mais basé sur les mêmes concepts impliquant un transfert d'électron à l'électrode a été développé pour décrire la cinétique de cette réaction.³⁹ A l'image de la théorie de Marcus-

Hush pour les transferts électroniques de type « sphère externe », l'énergie potentielle des réactifs et des produits est décrite par deux paraboles (figure I.2) dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La dynamique de transfert de l'électron et du proton (deux particules légères) est contrôlée par la réorganisation du solvant et des atomes lourds associés à ces transferts. Le transfert s'effectue à l'intersection de ces paraboles. L'énergie de réorganisation comprend désormais trois contributions et non plus deux : la réorganisation liée aux changements géométriques (distance, angle...) entre atomes lourds, la réorganisation du solvant λ_0^{ET} due au transfert d'électron et la réorganisation du solvant λ_0^{PT} due au transfert de proton. Les deux énergies de réorganisation relatives au solvant peuvent être séparées en utilisant un modèle électrostatique.³⁹

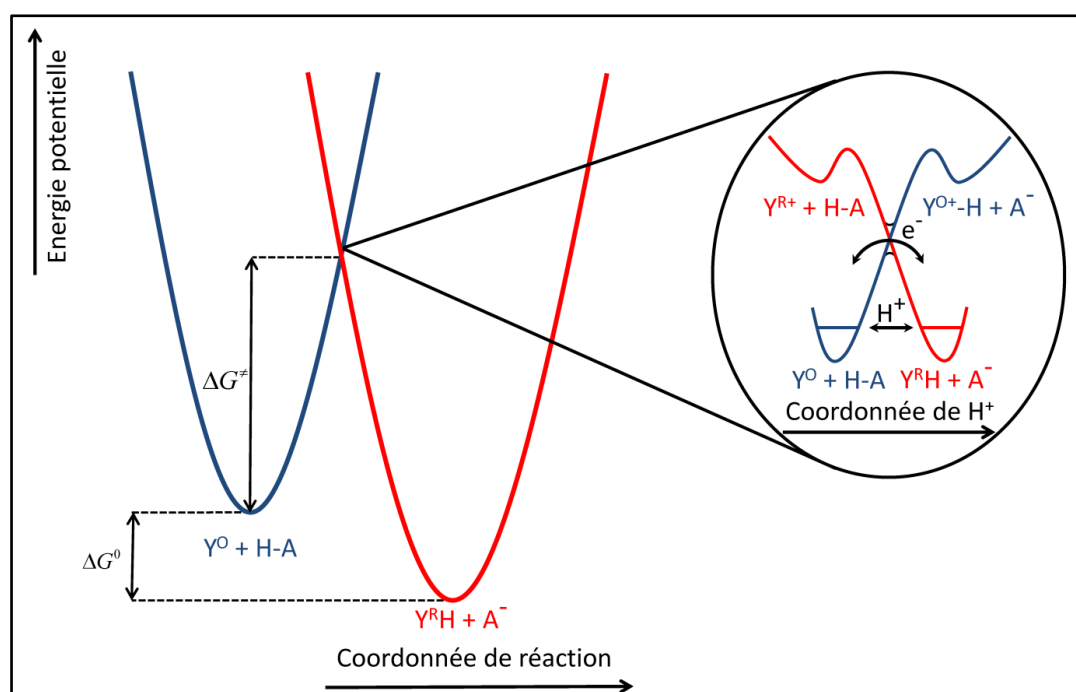


Figure I.2. Profils d'énergie potentielle des réactifs (bleu) et des produits (rouge) dans le cadre d'un CPET.

Une deuxième approximation de Born-Oppenheimer doit être faite au niveau de l'état de transition lorsque l'électron et le proton sont transférés. On considère alors que le transfert d'électron est beaucoup plus rapide que le transfert du proton, en effet l'électron est beaucoup plus léger que le proton. La représentation des deux états électroniques peut alors se faire en fonction de la coordonnée du proton. L'électron est transféré à l'intersection de ces deux courbes alors que le proton l'est par effet tunnel. L'expression de la constante de vitesse et de la barrière d'enthalpie libre sont formellement identiques à celles déterminées pour le

mécanisme séquentiel. La différence entre les mécanismes séquentiel et concerté se retrouve dans les valeurs de λ et de Z . L'énergie de réorganisation dans le cas d'un CPET est plus grande que dans le cas d'un mécanisme séquentiel, le terme λ_0^{PT} n'est pas présent dans l'énergie de réorganisation du mécanisme séquentiel donc l'énergie de réorganisation du CPET est plus grande. De plus le facteur pré-exponentiel Z peut être plus petit en raison de la barrière sous laquelle le proton doit passer par effet tunnel (χ est plus faible). Pour résumer, une énergie de réorganisation plus grande et un facteur pré-exponentiel plus petit pour le CPET implique une cinétique intrinsèquement plus lente. Cette dette cinétique peut être en partie compensée par le gain thermodynamique acquis dans un tel mécanisme.

La substitution d'un hydrogène par un deutérium induit a priori une cinétique plus lente pour un mécanisme CPET. La barrière sous laquelle le proton doit passer par effet tunnel est donc plus grande en raison de sa masse plus importante. Cet effet, appelé effet cinétique isotopique, est observé si la réaction est non adiabatique. Cependant si la réaction est adiabatique alors aucun effet cinétique isotopique n'est observé puisque le proton n'a alors plus à franchir de barrière. Dans le cas d'un mécanisme séquentiel, le transfert de proton n'est pas impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante, la cinétique n'est donc pas affectée en cas de substitution de H par D. La présence d'un effet cinétique isotopique est un critère décisif dans la caractérisation d'un mécanisme concerté. L'absence d'effet cinétique isotopique est plus délicate à analyser, l'adiabaticité ayant un rôle important.

Dans cette partie, une description complète de la cinétique des réactions PCET a été faite. Les deux étapes élémentaires que sont le transfert d'électron et de proton peuvent être associées de manière séquentielle ou concertée. La concertation a pour avantage d'éviter le passage par des intermédiaires réactionnels haut en énergie et a pour conséquence un gain thermodynamique intéressant, toutefois cette réaction est cinétiquement intrinsèquement moins favorable, c'est pourquoi la compétition entre mécanismes séquentiel et concerté doit être analysée au cas par cas. Les modèles développés dans cette partie peuvent s'appliquer à différentes situations, notamment dans le cas où le donneur d'électron est homogène ou lorsque le transfert d'électron est intramoléculaire. Cependant si un changement d'acidobasicité d'une molécule au sens de Brønsted, due à un transfert d'électron, peut provoquer un transfert de proton comme nous venons de le voir, d'autres conséquences comme des ruptures ou formations de liaisons sont possibles. Ceci est développé ci-dessous.

II. Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison

S'il est possible de coupler un transfert d'électron avec un transfert de proton, il est également possible qu'un transfert d'électron soit associé à d'autres réactions chimiques impliquant des atomes lourds. Pour rappel, le proton n'est pas considéré comme un atome lourd en raison de sa faible masse et donc de ses propriétés quantiques particulières. L'injection ou l'extraction d'un électron provoque un changement d'acido-basicité au sens de Lewis, et peut conduire à une coupure/formation de liaisons entre atomes lourds. L'activation des petites molécules telles que O₂, H₂O ou CO₂ nécessite l'utilisation de catalyseurs. Les catalyseurs moléculaires développés sont pour la plupart à base de métaux de transitions. Ceux-ci peuvent se lier aux petites molécules et permettre de réduire l'inertie de ces molécules et donc permettent une activation moins énergétique. L'activation du dioxygène par les composés de type « hangman » à base de cobalt nécessite la coupure d'une liaison oxygène-oxygène et est assistée par la présence d'un donneur de proton.^{40,41} Autre exemple, la réduction de CO₂ en CO implique la rupture d'une liaison carbone oxygène, une rupture favorisée par la présence d'un acide de Brönsted.⁴² L'activation de O₂ ou de CO₂ fait donc intervenir des réactions de PCET associées à des ruptures de liaisons entre atomes lourds, et plus généralement ceci est le cas pour toutes les réactions d'activation de ces petites molécules.

Le transfert d'électron, la rupture de liaison et le transfert de proton vont donc être associés. Une troisième dimension au schéma carré présenté précédemment pour le rendre cubique (schéma I.4) est à envisager. Ce schéma regroupe toutes les réactions de PCETBB/F (acronyme de Proton Coupled Electron Transfer Bond Breaking/Formation).⁴³ Différents mécanismes sont possibles, en effet les différentes étapes peuvent être associées de manière séquentielle, entraînant le passage par deux intermédiaires réactionnels, de manière partiellement concertée impliquant dans ce cas un seul intermédiaire, ou pour finir de manière totalement concertée. Dans le cas du mécanisme séquentiel, toutes les étapes sont distinctes. Si le mécanisme est partiellement concerté, deux des étapes sont concertées et le mécanisme comprend deux étapes élémentaires. Enfin si le mécanisme est totalement concerté, il n'y a qu'une seule étape élémentaire (voie blanche sur le schéma I.4) associant le transfert d'électron, de proton et la rupture de liaison ; elle est appelée CPETBB/F (acronyme de Concerted Proton Electron Transfer Bond Breaking/Formation).

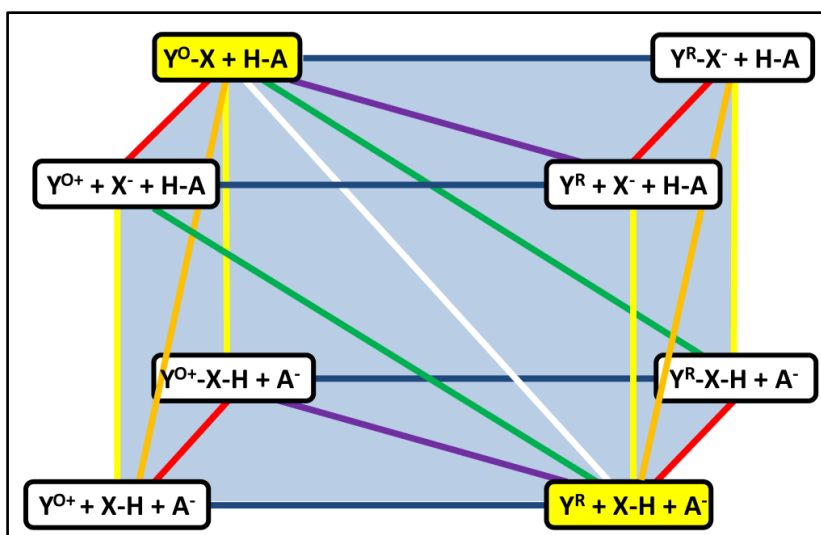


Schéma I.4. Bleu : transfert d'électron ; jaune : transfert de proton ; rouge : coupe ou formation de liaison ; vert : transfert d'électron et de proton concertés ; violet : transfert d'électron et coupe/formation de liaison concertés ; orange : transfert de proton et coupe/formation de liaison concertés ; blanc : transfert d'électron, de proton et rupture/formation de liaison concertés.

Afin de décrire la cinétique du chemin tout concerté, thermodynamiquement le plus favorable, le modèle dit du transfert d'électron dissociatif et de proton concerté a récemment été développé.⁴⁴ Il permet de donner une description des différents paramètres qui régissent cette réaction. Le modèle du CPET est insuffisant car il n'implique pas la rupture de liaison. L'approche a donc été de combiner le modèle du transfert d'électron dissociatif concerté qui associe la rupture de liaison avec le transfert d'électron, avec le modèle du transfert couplé électron/proton concerté. En premier lieu, le transfert d'électron dissociatif doit être présenté afin de comprendre son association avec le transfert électron/proton concerté.

Le modèle du transfert d'électron dissociatif concerté ou CDET (acronyme de Concerted Dissociative Electron Transfer) consiste à modéliser le couplage d'un transfert d'électron avec une rupture de liaison entre atome lourds. Le couplage peut se faire de manière séquentielle ou concertée (schéma I.5). La concertation (comme dans le cas du transfert électron/proton) permet d'éviter le passage par l'intermédiaire et donne un gain thermodynamique important au détriment de la cinétique intrinsèque.

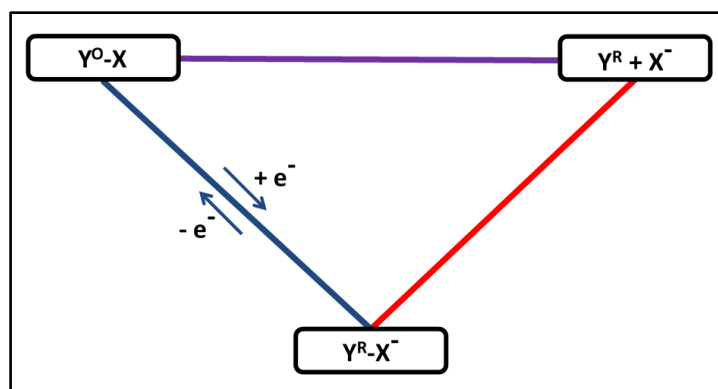


Schéma I.5. Bleu : transfert d'électron ; rouge : coupure de liaison ; violet : transfert d'électron et coupure de liaison concertés ou CDET.

Dans le cas du mécanisme séquentiel, l'application du modèle de Marcus-Hush à l'étape de transfert de charge reste possible car ce dernier est de type « sphère externe ». La concertation du transfert électronique avec la rupture de liaison implique pour l'accepteur un transfert électronique de type « sphère interne ». Le modèle de Marcus-Hush n'est plus applicable. La dynamique du transfert d'électron dissociatif a donc été développée dans un autre modèle.⁴⁵ Les courbes d'énergies potentielles ne sont plus approximées par des paraboles, mais par des courbes de Morse, comme illustré dans la figure I.3. L'énergie potentielle des produits est définie par une courbe de Morse (vibration dissociative de la liaison X-Y mise en jeu dans la réaction de coupure) et celle des produits par la partie répulsive de cette courbe (énergie de répulsion entre X^\bullet et Y^\bullet). La loi liant la barrière d'activation à la force motrice est formellement la même (équation I.2) que pour le modèle de Marcus-Hush. La différence se situe dans l'expression de la barrière intrinsèque qui n'est plus égale à $\frac{\lambda}{4}$ mais à $\frac{\lambda_0 + D}{4}$.

Cette barrière comprend donc de l'énergie de réorganisation du solvant λ_0 et de l'énergie de dissociation homolytique de la liaison D . L'énergie de réorganisation due au transfert d'électron sans coupure de liaison peut être considérée comme petite face à l'énergie de dissociation de la liaison rompue. La conséquence est donc que la barrière intrinsèque à franchir est plus grande dans le cas où le transfert d'électron et la rupture de liaison sont concertés. La cinétique de la réaction est donc intrinsèquement plus lente mais ceci peut être compensé par le gain thermodynamique.

La combinaison du modèle du transfert d'électron dissociatif concerté avec le modèle du transfert électron/proton concerté présenté au paragraphe précédent se fait donc de la manière suivante. Une première approximation de Born-Oppenheimer permet de décrire l'état de

transition en termes de coordonnées des atomes lourds. La réorganisation du solvant, la réorganisation des atomes lourds non impliqués dans la rupture et bien évidemment la contribution majeure de la coupure de liaison sont prises en compte dans l'énergie de réorganisation et donc cela se retrouve dans l'expression de la barrière intrinsèque. Une deuxième approximation de Born-Oppenheimer appliquée à l'état de transition permet de décrire les courbes d'énergie potentielle en fonction des coordonnées du proton. La probabilité de transfert de l'électron et du proton est intégrée dans le facteur pré-exponentiel. Le transfert d'électron se fait toujours à l'intersection des surfaces d'énergies potentielles et le transfert de proton se fait par effet tunnel. Le modèle du transfert d'électron dissociatif apporte sa contribution dans la représentation des profils énergétiques des produits et des réactifs. L'approximation de Morse permet de décrire les surfaces d'énergie potentielle (figure I.3).

La constante de vitesse k de la réaction, dépendante du potentiel d'électrode, est calculée au potentiel de pic. Dans le cadre d'une relation activation-force motrice quadratique, elle prend pour forme l'expression suivante (I.6) :

$$k = Z \times \exp \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} = Z \times \exp \left[\frac{-\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(\Delta G^0)}{\lambda} \right)^2 \right] \quad \text{I.6}$$

Pour une réaction où les trois étapes sont concertées, la loi de vitesse prend donc la même forme (I.7) :

$$\frac{I}{FS} = Z \times \exp \left[\frac{-\lambda}{4RT} \left(1 + \frac{F(\Delta G^0)}{\lambda} \right)^2 \right] \times [Y^0 - X] \times [HA] \quad \text{I.7}$$

L'énergie de réorganisation est fonction d'une énergie de réorganisation externe (solvant) et interne (dissociation homolytique de la liaison X-Y). Le facteur pré-exponentiel est une combinaison de la probabilité de transfert d'électron et de transfert du proton à l'état de transition et d'un facteur de collision.

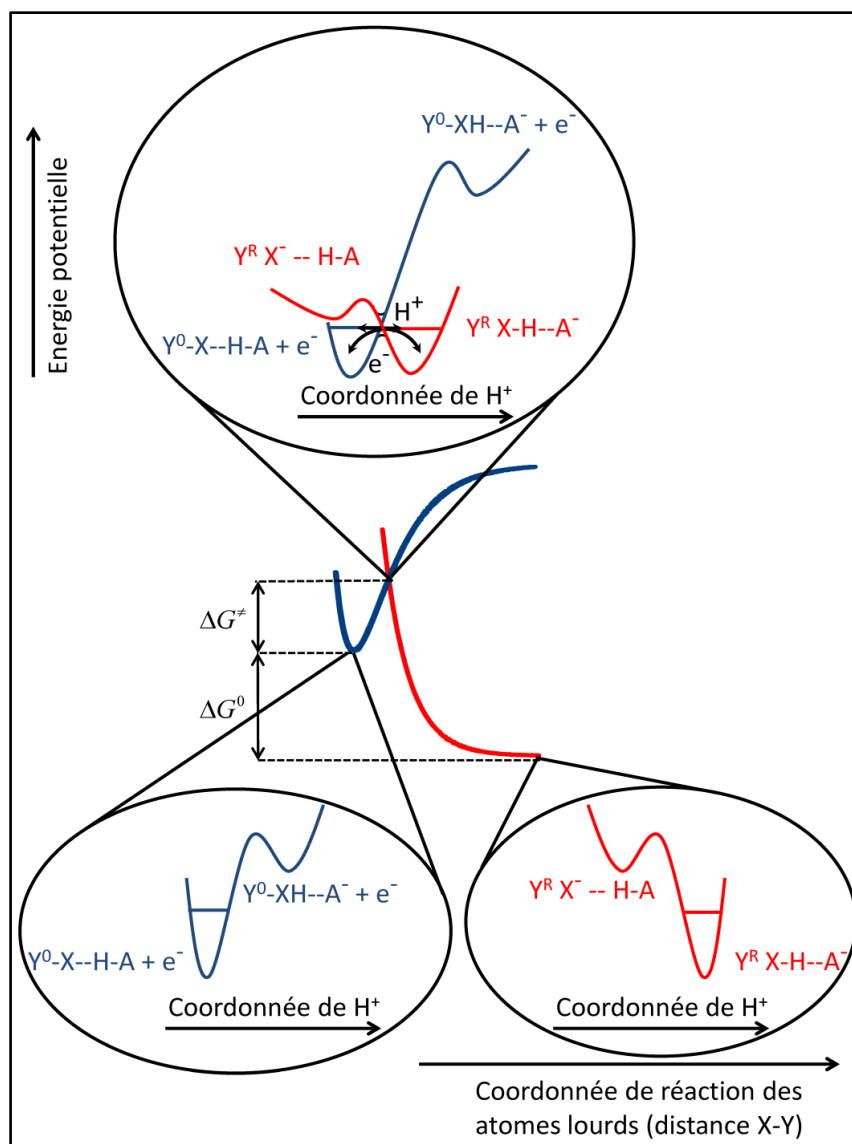


Figure I.3. Modèle décrivant la dynamique du transfert d'électron concerté avec le transfert de proton et la coupure de liaison.

Une illustration de ce mécanisme tout concerté a été identifiée avec la coupure de liaison oxygène-oxygène assistée par la présence d'un proton acide dans un peroxyde organique (schéma I.6),⁴⁴ lors de la réduction directe de ce composé à une électrode. La concertation du transfert d'électron avec le transfert de proton et la coupure de liaison semble peu favorable car il s'agit d'une réaction ter-moléculaire impliquant un donneur d'électron, un donneur de proton et la liaison impliquée. Rendre cette réaction bi-moléculaire aide la concertation entre ces trois événements, le donneur de proton ou d'électron doit donc être présent sur la molécule. Dans notre exemple, le donneur de proton est attaché de façon covalente à proximité de la fonction peroxyde, et vient assister la coupure de liaison.

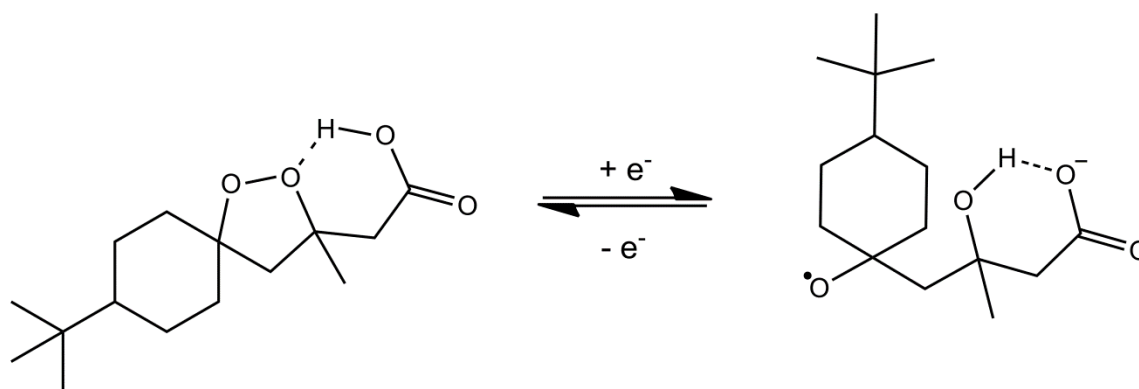


Schéma I.6. Réduction d'un cyclo-péroxyde organique.

Il est aussi intéressant de noter qu'aucun effet cinétique isotopique n'a été observé, ce qui paraît contre-intuitif puisque le proton est impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante du processus. Cependant, la contribution de l'énergie de dissociation de la liaison à l'énergie de réorganisation est importante, ce qui implique une barrière intrinsèque relativement grande. En conséquence, la force motrice nécessaire à la réaction pour franchir cette barrière est grande. Cette grande force motrice conduit à une enthalpie libre d'activation relativement faible comparativement à la force motrice et donc implique une forte ressemblance d'un point de vue énergétique et géométrique de l'état de transition avec l'état initial. La barrière sous laquelle doit passer le proton est alors très faible, en d'autres termes la réaction est adiabatique et la substitution du proton par un deutéron n'a pas d'influence sur la cinétique (Figure I.3). Cette observation montre que l'absence d'effet cinétique isotopique n'est pas un indice suffisant sur la non-implication du transfert de proton dans l'étape cinétiquement déterminante. Tout dépend de la hauteur, la largeur de la barrière sous laquelle le proton doit passer, i.e. de l'adiabaticité comme cela a déjà été souligné dans le cas d'un simple CPET.⁴⁶

La cinétique des réactions impliquant un transfert d'électron et de proton et une rupture de liaison entre atomes lourds est maintenant décrite. Pour le moment aucune étude n'a permis la détermination du degré de concertation entre ces trois événements lors de processus électrocatalytiques. A travers les travaux décrits dans cette thèse, ces modèles vont être utilisés pour la description de la cinétique de la catalyse d'activation de petites molécules. A travers la compréhension de ces mécanismes, nous souhaitons identifier les différents paramètres favorisant une catalyse efficace, ce qui doit aider en retour à mettre au point et préparer sur des bases raisonnées de nouveaux catalyseurs plus efficaces. La concertation des trois étapes élémentaires peut s'avérer être nécessaire. Un gain thermodynamique important est attendu

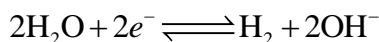
car le passage par les intermédiaires haut en énergie est évité. Mais quelles sont les éléments sur lesquels nous pouvons influencer qui permettent cette concertation ? Par exemple, le caractère bi-moléculaire de la réaction, c'est-à-dire la présence du donneur de proton ou d'électron à proximité de liaison à réduire est-elle si importante ? L'étude des PCETBB/F en catalyse possède des enjeux importants qu'il est donc nécessaire d'examiner de près.

III. Les enjeux en catalyse

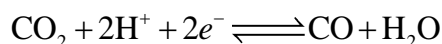
Comme nous l'avons détaillé dans les paragraphes précédents et dans l'introduction, le contexte énergétique et climatique actuel nécessite de promouvoir massivement les énergies renouvelables, notamment en utilisant des flux d'énergies naturels tel que le soleil, le vent... pour les transformer en une énergie exploitable par l'homme. L'avantage de ces ressources est qu'elles sont quasi-inépuisables. Différentes techniques telles que le photovoltaïque, les éoliennes, la géothermie ou les barrages hydroélectriques permettent de transformer ces flux en énergie électrique. Le problème majeur de ces ressources énergétiques est qu'elles sont intermittentes. Par exemple, le photovoltaïque permet de produire de l'électricité seulement la journée. Se pose alors la problématique du stockage pour permettre une utilisation de cette énergie à la demande. Le stockage par l'intermédiaire des liaisons chimiques semble une solution prometteuse. Le principe est de stocker le flux d'électrons produit dans des molécules à fort contenu énergétique (énergie massique) comme le dihydrogène (H_2), le monoxyde de carbone (CO), le formiate ($HCOO^-$) ou le méthane (CH_4) par exemple. Le dihydrogène peut être obtenu à partir d'eau, les autres molécules citées sont obtenues par réduction du dioxyde de carbone. L'eau et le dioxyde de carbone sont très abondants dans notre environnement : l'eau est naturellement abondante (océans, mers, pluies...) et le dioxyde de carbone pour sa part est présent en quantité énorme dans l'atmosphère. L'activation de l'eau et du dioxyde de carbone sont particulièrement difficiles et coûteuses en énergie en raison de leur forte inertie. Une partie de l'énergie à stocker est donc perdue lors de l'activation du précurseur, c'est ce que l'on appelle la surtension, qui peut être diminuée à l'aide de catalyseurs. Un catalyseur efficace permet donc une diminution importante de la surtension et doit conduire à une fréquence de production du produit par unité de temps par quantité de catalyseur actif importante. La stabilité du catalyseur dans le temps est aussi un facteur déterminant pour juger de sa qualité. Une étude fine des mécanismes de ces réactions catalytiques va permettre de comprendre quels sont les facteurs, les leviers sur lesquels il est possible de jouer pour élaborer des catalyseurs efficaces. A terme, l'objectif principal est d'élaborer des catalyseurs plus performants pour la réduction de l'eau et du dioxyde de carbone.

Les bilans pour la réduction de l'eau et du dioxyde de carbone en CO sont les suivants :

- Réduction de l'eau en dihydrogène



- Réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone



Ces réactions comprennent plusieurs étapes,^{47,48,49,50} dont une consistant en l'association du catalyseur moléculaire avec le substrat. Par exemple il a été montré pour la catalyse de réduction du CO_2 en CO par les porphyrines de fer qu'une liaison se forme entre le CO_2 et le catalyseur réduit $\text{Fe}(0)$, puis une liaison carbone-oxygène se casse et finalement le monoxyde de carbone est libéré par la coupure réductrice de la liaison fer-carbone.⁴⁸ Cette réaction comporte donc au moins deux transferts électroniques, deux transferts de proton et trois formations/ruptures de liaison entre atomes lourds. Dans les travaux décrits par la suite, la catalyse sera initiée par des catalyseurs moléculaires homogènes. Plusieurs transferts électroniques à l'électrode, de manière homogène ou de manière intramoléculaire seront couplés à un ou plusieurs transferts de proton et à une ou plusieurs coupures/formations de liaisons. Les modèles développés dans les parties précédentes vont être un point d'appui essentiel pour une analyse fine du degré de concertation entre les différents événements impliqués dans la catalyse, et plus largement pour la compréhension des processus catalytiques et des facteurs clefs commandant l'efficacité de ces réactions. Un schéma mécanistique simplifié d'une réaction en catalyse moléculaire homogène est donné dans le schéma I.7, on remarque notamment la formation d'au moins un intermédiaire réactionnel.

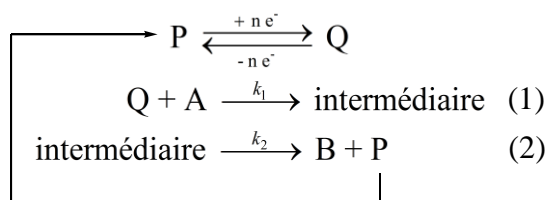


Schéma I.7. Mécanisme schématique d'une réaction catalytique impliquant un catalyseur moléculaire homogène.

La première étape de ce mécanisme est la génération de l'espèce active du catalyseur Q. Il s'agit d'une électro-génération mettant en jeu la réduction de P avec un ou plusieurs électrons. Le catalyseur dans sa forme active va réagir avec le substrat A (H_2O ou CO_2 par exemple) pour former un intermédiaire réactionnel (en une ou plusieurs étapes). Cet intermédiaire va ensuite réagir, former le produit B et régénérer le catalyseur initial par l'intermédiaire d'un groupe de réactions. La concertation des différents événements impliqués dans les étapes 1 et 2 permet d'éviter les intermédiaires hauts en énergie. Considérons le profil énergétique catalytique décrit dans la figure I.4.

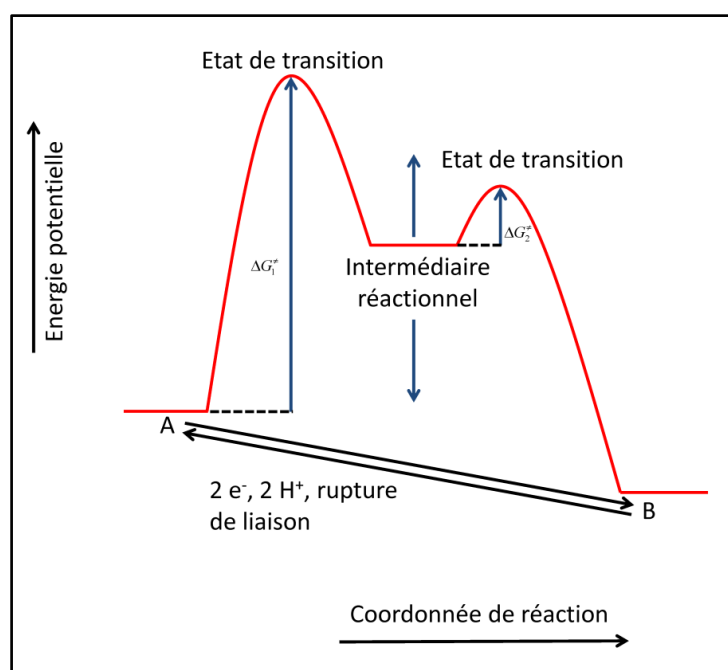


Figure I.4. Profil énergétique de la réaction de catalyse.

Le passage par un intermédiaire réactionnel implique le passage par deux états de transition, et donc deux barrières d'activation caractéristiques des deux étapes. Dans cette figure, on considère une concertation totale des différents événements impliqués dans les étapes 1 et 2. Dans le cas contraire, plusieurs intermédiaires réactionnels sont à envisager. Il est possible de modifier la valeur de l'énergie de l'intermédiaire réactionnel (figure I.4) en modifiant le catalyseur. La catalyse est efficace si l'intermédiaire n'est ni trop haut, ni trop bas en énergie. Dans le premier cas, la réaction entre le catalyseur et le substrat n'est pas favorable. En d'autres termes, il n'y a aucune interaction entre les deux, la réaction n'a pas lieu. Dans le second cas, l'intermédiaire est trop bas en énergie, c'est-à-dire trop stable et il est alors impossible d'atteindre le deuxième état de transition. La réaction s'arrête lorsque

l'intermédiaire est formé, les interactions substrat-catalyseur sont trop fortes. La catalyse est donc efficace si les interactions substrat-catalyseur ne sont ni trop fortes, ni trop faibles. Il s'agit en fait du principe de Sabatier. Un des objectifs de cette thèse est donc de déterminer comment il est possible de moduler l'énergie de l'intermédiaire réactionnel (ou des intermédiaires réactionnels s'il y en a plusieurs) pour aboutir à une catalyse optimale.

L'étude mécanistique d'une réaction catalytique va impliquer la mise à jour des différentes étapes du mécanisme (essentiellement via une détermination d'ordres réactionnels) et la détermination des constantes de vitesse des différentes étapes à partir des voltammogrammes. En effet il est nécessaire d'obtenir ces constantes pour déterminer l'efficacité de la catalyse. Cette détermination des constantes peut se faire directement dans certains cas.⁵¹ Dans la majorité des cas, des phénomènes secondaires viennent modifier l'allure des voltammogrammes. Ces phénomènes sont nombreux, cela va de la consommation du substrat, la désactivation du catalyseur à l'inhibition de la surface d'électrode par le produit.⁵² Une méthodologie sera proposée pour s'affranchir de ces problèmes.

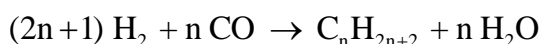
Dans ce manuscrit, la catalyse de différentes réactions va donc être étudiée et les mécanismes dépouillés. Le catalyseur utilisé est systématiquement une porphyrine, en effet il est possible de modifier les groupements fonctionnels de celle-ci afin de moduler les interactions substrat-catalyseur. Dans le chapitre 2, il s'agira de la catalyse de réduction du CO₂ en CO par la (chloro) tétraphénylporphyrine de fer. Il sera montré que l'interaction substrat-catalyseur est assez faible et que l'injection d'un électron suffit à initier la catalyse. Dans le chapitre 3, la coupure réductrice d'une liaison cobalt-carbone est illustrée par la catalyse de réduction d'une porphyrine de cobalt alkylée. Il s'agit d'un exemple où les interactions substrat-catalyseur sont assez fortes et il est nécessaire d'injecter un second électron à l'intermédiaire formé pour déclencher la catalyse. Dans le chapitre 4, il s'agira d'un cas plus ambigu où justement les interactions substrat-catalyseur semblent ni trop fortes ni trop faibles. Il est illustré par la réduction du CO₂ en CO par des porphyrines de fer modifiées permettant une stabilisation de l'intermédiaire. Ensuite ces catalyseurs pour la réduction du CO₂ en CO seront comparés entre eux et avec d'autres catalyseurs décrits dans la littérature. Pour cela, une définition précise de la notion de fréquence de production du produit par unité de temps par quantité de catalyseur actif est donnée. Enfin dans une dernière partie, les leviers promouvant une catalyse efficace seront discutés.

Chapitre 2. Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison carbone-oxygène dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par la Fe(Cl)TPP

Dans le premier chapitre, l'importance de la catalyse d'activation des petites molécules a été discutée. Ces réactions électrocatalytiques impliquent des transferts électroniques, des transferts de protons et des ruptures/formations de liaisons. Dans ce cadre, la catalyse de réduction électrochimique du CO_2 en CO par la tétraphénylporphyrine de fer(0) semble être un bon candidat pour illustrer les concepts de couplage entre ces différentes étapes car il a été montré antérieurement que ces différents événements sont impliqués dans la réaction.²⁰ Dans un premier temps, l'importance de la réduction du CO_2 sera présentée. Cette réaction est bien connue au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, les premiers travaux sur la réduction du CO_2 par les porphyrines de fer ont été publiés en 1991,⁵³ cependant la description du mécanisme de ce processus catalytique reste incomplet.^{47,54} En effet les modèles présentés dans le premier chapitre notamment celui du transfert d'électron dissociatif couplé au transfert de proton n'étaient pas encore développés. La cinétique de ces différents modèles étant maintenant décrite, il est possible d'analyser cette réaction plus en détails, notamment en terme de degré de concertation des différentes étapes élémentaires impliquées. Pour déterminer le mécanisme de ce processus, nous allons utiliser les ordres réactionnels de la réaction par rapport à la concentration en substrat (dioxyde carbone) et co-substrat (acide). Ces ordres réactionnels sont obtenus via la constante de vitesse apparente de la réaction, dont l'extraction va se faire grâce à la méthode de l'analyse du pied de la vague catalytique qui sera présentée dans une première partie.⁵² Les résultats expérimentaux seront ensuite présentés, et enfin analysés afin de déterminer finement le mécanisme de cette réaction catalytique.

I. La réduction électrochimique du CO₂

Comme il a été précisé précédemment, l'activation du CO₂ suscite actuellement beaucoup d'intérêt aussi bien dans le domaine de la catalyse photochimique^{55,56,57,58} que dans le domaine de catalyse électrochimique.^{20,57,58} Au vue du contexte écologique actuel, une réduction des émissions de ce gaz à effet de serre est nécessaire. Certes une réduction des émissions est possible mais un arrêt total de celles-ci est inconcevable en raison de l'importance de la production anthropique annuelle en CO₂ qui est de 31 Gt/an et de notre dépendance aux énergies fossiles.⁵⁹ Une autre solution est donc la valorisation du CO₂ produit, c'est-à-dire l'utilisation de celui-ci comme matière première permettant de former un autre composé d'intérêt. Cela permettrait d'éviter l'émission de CO₂ directement dans l'atmosphère, et plutôt qu'il ne soit un déchet, d'en faire une réelle opportunité économique. En effet seulement 0,5 % des émissions anthropiques de CO₂ sont actuellement utilisées à l'échelle industrielle. Les différentes voies de valorisation du CO₂ sont les suivantes.⁶⁰ Il peut être utilisé soit directement comme solvant ou réfrigérant, soit modifié par réaction chimique pour en faire un produit chimique de base ou un produit à haute valeur énergétique, et par photosynthèse au sein d'organismes biologiques pour synthétiser d'autres produits tels que des glucides, des lipides... Une utilisation du CO₂ comme matière première et source de carbone permettrait un basculement de la pétrochimie vers la carbochimie. Les études sur la réduction du CO₂ ont permis de conclure à la formation de différents produits suivant le nombre d'électrons et de protons mis en jeu (tableau II.1). Il est donc possible d'obtenir de petites molécules à hautes valeurs énergétiques comme le monoxyde de carbone, le formiate ou le méthanol, ou encore des hydrocarbures légers, précurseurs de nombreuses réactions chimiques de base. Même le monoxyde de carbone se révèle très intéressant malgré sa toxicité car la liaison carbone-oxygène permet de stocker beaucoup d'énergie et c'est un réactif dans le procédé Fischer-Tropsch.⁶¹ En association avec le dihydrogène, le monoxyde de carbone permet de former un mélange d'hydrocarbures de synthèse selon la réaction suivante :



La formation de CO ou d'un autre composé dépend très fortement de la nature de l'électrode et du milieu réactionnel.^{62,63} Le métal de l'électrode peut se comporter comme un catalyseur

de type hétérogène et non plus seulement comme un simple donneur d'électrons par « sphère externe » comme dans la réduction directe du CO_2 en $\text{CO}_2^{\bullet-}$.

Réduction du CO_2	E^0 (V vs. ENH) à pH neutre
$\text{CO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1,90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2\text{H}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24

Tableau II.1. Réductions possibles du CO_2 et potentiels standard de ces réductions.

En plus des différents produits de réduction possibles regroupés dans le tableau II.1, les potentiels standards dans l'eau à pH neutre sont donnés. Ces potentiels sont nettement plus positifs que celui de la réduction du CO_2 en $\text{CO}_2^{\bullet-}$ qui de -1,90 V vs. ENH dans l'eau à pH neutre, potentiel standard obtenu par radiolyse pulsée.⁶⁴ Il est d'ailleurs bon de noter que celui-ci est encore plus négatif dans un solvant polaire aprotique comme le DMF (diméthylformamide) puisqu'il est de -1,97 V vs. ENH sur électrode de carbone vitreux ou sur goutte de mercure.^{65,66} La forte énergie de réorganisation nécessaire pour passer de la molécule linéaire (hybridation sp) au radical anion coudé (hybridation sp^2) explique ce potentiel standard très négatif. Le radical anion du CO_2 est très instable et donc très haut en énergie. La réduction directe (par sphère externe) du CO_2 en CO par exemple nécessite l'injection d'un électron au CO_2 et donc le passage par $\text{CO}_2^{\bullet-}$, celle-ci va donc s'effectuer à des potentiels élevés. Afin d'éviter le passage par cet intermédiaire haut en énergie et donc une surtension importante, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur, comme une porphyrine de fer(0), qui permettra l'injection d'un électron à CO_2 plus facilement. De nombreux travaux avec comme objectifs communs l'abaissement de la surtension, la sélectivité des produits et l'obtention de produits toujours plus réduits peuvent être recensés dans la littérature. Ainsi de nombreux catalyseurs moléculaires homogènes ont été développés pour la réduction sélective du CO_2 en CO. Tous ces catalyseurs sont à base de métaux de transition.^{18,67} Il est possible de recenser un complexe à base de rhénium⁶⁸ considéré actuellement comme le meilleur catalyseur homogène pour la réduction du CO_2 en CO, mais aussi des complexes de

palladium,⁶⁹ de manganèse,⁷⁰ de ruthénium⁷¹ ou de nickel.^{72,73} Un catalyseur à base de fer a été étudié dans les années 90 au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, il s'agit d'une porphyrine de fer, la (chloro) tétraphénylporphyrine de fer aussi appelée Fe(Cl)TPP que l'on nommera FeTPP par la suite pour plus de clarté (schéma II.1).⁵³

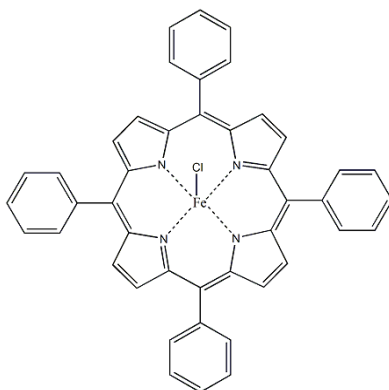


Schéma II.1. (chloro) tétraphénylporphyrine de fer.

La FeTPP présente trois vagues réversibles en voltamétrie cyclique sous atmosphère inerte dans le DMF (figure II.1). L'étude se fait dans le DMF car la solubilité du CO₂ y est grande et celle du CO faible. Chacune de ces vagues correspond au passage par un degré d'oxydation du centre métallique. Initialement, le degré d'oxydation du fer est III, il passe à II après la première vague jusqu'à atteindre 0 après la troisième vague. Chacune de ces vagues est nernstienne, le transfert électronique est rapide car l'écart entre les pics cathodique et anodique est d'environ 60 mV.⁷⁴ Les transferts électroniques n'impliquent pas ou peu de réorganisation interne et externe. Le cycle porphyrinique étant conjugué, l'injection d'un électron conduit à une faible énergie de réorganisation interne et la taille importante de la porphyrine conclut à une énergie de réorganisation du solvant faible.

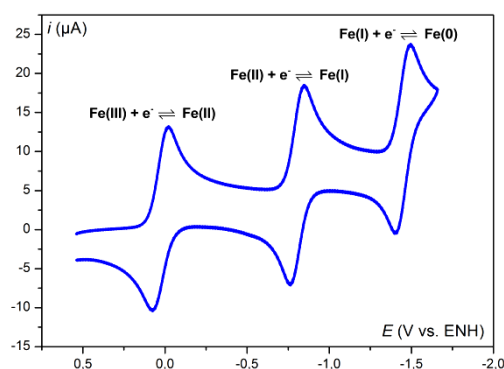


Figure II.1. Voltammogramme de FeTPP (1 mM) sous Ar sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) à $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ dans le DMF en présence de 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les travaux antérieurs menés au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire ont prouvé qu'il était nécessaire d'électro-générer la porphyrine de Fe(0), pour initier la catalyse de réduction du CO₂ en CO. L'ajout d'un acide de Brönsted^{42,54} ou de Lewis⁴⁸ augmente significativement la vitesse de la réaction catalytique sous atmosphère de CO₂. Cependant, seule la présence d'un acide de Brönsted va nous intéresser puisqu'il s'agit d'étudier la concertation du transfert de proton avec le transfert d'électron et la rupture de liaison. Le voltammogramme (figure II.2) en présence de CO₂, de phénol (acide de Brönsted) et de la porphyrine ne montre aucune modification de la vague de réduction du Fe(II) en Fe(I). En revanche la vague de réduction du Fe(I) en Fe(0) est grandement modifiée, une augmentation importante du courant est constatée ainsi qu'une modification importante de sa forme et une perte de la réversibilité s'expliquant par une réaction catalytique.

Toutefois cette vague catalytique pourrait être attribuée à de la catalyse de réduction de l'acide en dihydrogène, en effet le voltammogramme rouge de la figure II.2 est réalisé en présence d'acide. C'est pourquoi il est nécessaire de réaliser le même voltammogramme sous atmosphère inerte afin de s'assurer s'il s'agit de la réduction de l'acide (figure II.3). Notons cependant que, la vague anodique autour de -1,00 V vs. ENH est un indice de la présence de CO, il est en effet bien connu que le Fe(II) se lie fortement au CO.

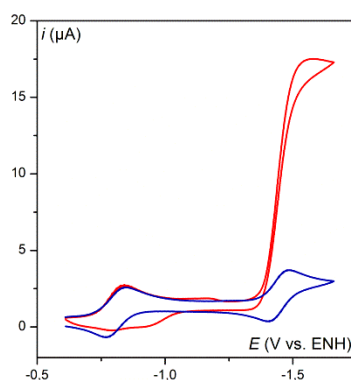


Figure II.2. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure accrochée à une surface d'or ; bleu : sous Ar ; rouge : sous CO₂ (0,23 M) et en présence de phénol (10 mM) ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; solvant : DMF en présence de 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comme cela avait été décrit par le passé, la FeTPP et plus précisément la porphyrine de Fe(0) électro-générée catalyse aussi la réduction des protons de l'acide.⁷⁵ En effet, le courant de la vague Fe(I)/Fe(0) augmente avec la concentration en acide sous atmosphère d'argon, toutefois cette augmentation est nettement moins importante qu'en présence de CO₂. Notons qu'en

présence de 5 mM de phénol et de CO₂, la vague est environ 17 fois plus grande que la vague initiale à un électron alors que sous argon, celle-ci reste quasi-inchangée. Il est nécessaire d'ajouter des quantités nettement plus importantes d'acide pour observer une augmentation importante du courant ou alors d'utiliser des acides plus forts.⁴⁷ Des électrolyses préparatives en présence d'acide fort ont montré que du dihydrogène est produit de manière sélective avec des rendements faradiques proches de 100 %. Une compétition entre la réduction de l'acide et la réduction du dioxyde de carbone est attendue. Plus précisément une compétition entre la formation d'un hydrure de fer et la formation de l'adduit Fe(I)CO₂^{•-}, première étape de la catalyse de réduction du CO₂. L'analyse mécanistique de cette réaction étant notre objectif, l'utilisation d'acides faibles est de rigueur. En effet, il a été montré antérieurement qu'en présence d'acides faibles comme le trifluoroéthanol, la catalyse de réduction des protons est faible, voire inexistante (cas du propan-1-ol).

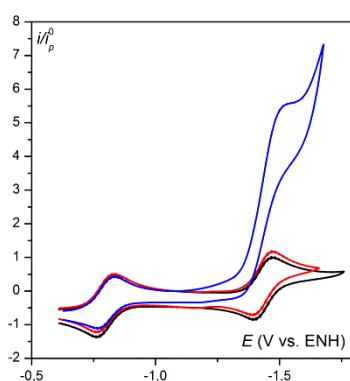


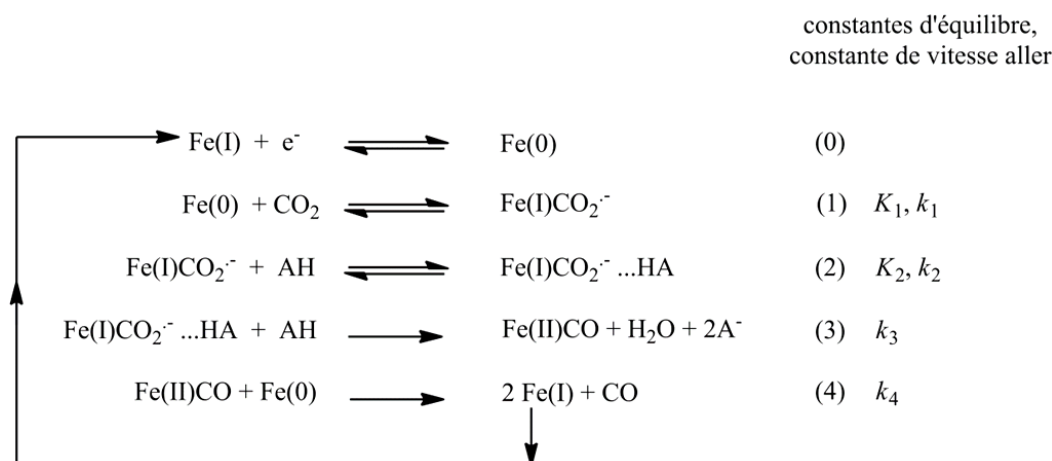
Figure II.3. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sous Ar sur une goutte de mercure; noir : FeTPP seule ; rouge : en présence de phénol (10 mM) ; bleu : en présence de phénol (1000 mM) ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. $T = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dans ces mêmes travaux antérieurs, il a aussi été montré que du monoxyde de carbone était produit sélectivement et quantitativement lors d'électrolyses préparatives, cependant un acide trop faible conduit à la fois la production de monoxyde de carbone et de formiate. Il est donc nécessaire de trouver un bon compromis sur la force de l'acide, il est nécessaire qu'il soit assez fort pour produire sélectivement du CO, mais pas trop pour éviter la compétition avec la réduction catalytique de l'acide. Ainsi lors des travaux présentés par la suite nous avons travaillé avec quatre acides différents, l'eau (H₂O), le trifluoroéthanol (TFE), le phénol (PhOH) et l'acide acétique (AcOH). Les pK de ces acides dans le DMF sont donnés dans le tableau II.2.⁷⁶ Des électrolyses préparatives, dont les résultats seront présentés ultérieurement, viendront confirmer qu'en présence de ces acides le CO₂ est réduit sélectivement en CO.

Acide	pK
H ₂ O	31,5
TFE	24,0
PhOH	18,8
AcOH	13,3

Tableau II.2. pK des différents acides dans le DMF.

Lors des études antérieures, un mécanisme réactionnel a été proposé (schéma II.2) :

**Schéma II.2.** Mécanisme de la réduction catalytique du CO₂ par la FeTPP en présence d'un acide Brönsted. AH représente l'acide et Fe(X), la FeTPP au degré d'oxydation X.

Dans l'étape (0), il s'agit d'électro-générer la porphyrine au degré d'oxydation 0. Une réaction de type acide-base de Lewis entre le Fe(0) et le CO₂ permet de former l'adduit Fe(I)CO₂^{•-} dans l'étape (1). Une première molécule d'acide va ensuite former une liaison hydrogène avec un atome d'oxygène du CO₂ dans l'étape (2). La suivante va impliquer une deuxième molécule d'acide pour former Fe(II)CO qui sera réduit au voisinage de l'électrode par Fe(0)TPP. Fe(I)CO va se dissocier et libérer le CO tout en formant la Fe(I)TPP. Celle-ci est à nouveau réduite à l'électrode et le cycle catalytique recommence. Il est bon à ce stade de noter que l'étape (3) implique plusieurs événements, un transfert d'électron interne, deux transferts de proton et la rupture d'une liaison carbone-oxygène, toutefois la façon dont ces événements sont couplés reste inconnue.

Dans le cas d'un processus catalytique simple décrit de la manière suivante :

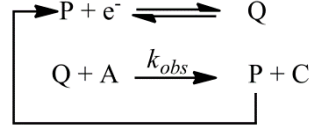


Schéma II.3. Schéma d'une réaction catalytique simple.

L'expression du courant de plateau prend la forme suivante⁷⁷ (équation II.1) :

$$i_p = FSC_P^0 \sqrt{D_P} \sqrt{k_{obs} [C_A^0]} \quad \text{II.1}$$

où F est la constante de Faraday, S la surface d'électrode, C_P^0 la concentration initiale de catalyseur, D_P le coefficient de diffusion du catalyseur, k_{obs} la constante de vitesse apparente de la réaction et C_A^0 la concentration initiale en substrat.

L'expression du courant prend la forme suivante (équation II.2) :

$$i = \frac{FSC_P^0 \sqrt{D_P} \sqrt{k_{obs} [C_A^0]}}{1 + \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_{P/Q}^0) \right]} \quad \text{II.2}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, E le potentiel d'électrode et $E_{P/Q}^0$ le potentiel standard du couple P/Q.

L'équation du courant de pic d'une vague nernstienne monoélectronique en absence de substrat, c'est-à-dire sans catalyse est donnée par la formule suivante⁷⁸ (équation II.3) :

$$i_p^0 = 0,446 \times FSC_P^0 \sqrt{D_P} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad \text{II.3}$$

où v est la vitesse de balayage.

Cependant le mécanisme rencontré dans le cadre de la réduction du CO₂ en CO est différent et implique deux transferts électroniques. Le deuxième transfert électronique est plus facile que le premier, dans ce cadre les équations du courant de plateau et du courant sont différentes. Les deux mécanismes possibles sont de type ECEC et ECE'C (schéma II.4). La première étape chimique peut être composée de plusieurs étapes élémentaires, ce qui est le cas ici puisque cette étape est composée de la formation de l'adduit, puis des étapes impliquant l'acide. Ce mécanisme peut être composé de deux versions, une où le second transfert électronique se fait à l'électrode (E), et une où il s'effectue en solution de manière homogène (E').

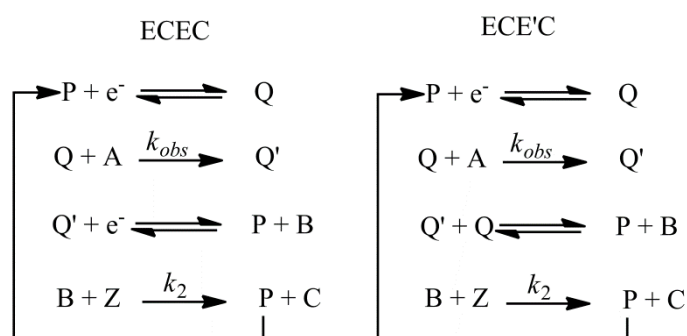


Schéma II.4. Mécanisme ECEC en catalyse homogène ou le second transfert électronique s'effectue à l'électrode (gauche) ou en solution (droite).

Dans ces deux versions du mécanisme, deux molécules de catalyseur sont utilisées pour former une molécule de produit. Cela implique une adaptation de l'équation du courant de plateau.⁵² Dans le cas d'un ECEC, le courant de plateau est égal à (expression II.4) :

$$i_p = 2FSC_P^0 \sqrt{D_P} \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{k_{obs}C_A^0}} + \frac{1}{\sqrt{k_2C_Z^0}}} \quad \text{II.4}$$

Pour la version ECE'C, cette expression prend la forme suivante (expression II.5) :

$$i_p = \frac{FSC_P^0 \sqrt{D_P} \sqrt{2k_{obs}C_A^0}}{1 + \frac{\left(\frac{\sqrt{2k_{obs}C_A^0}}{\sqrt{k_2C_Z^0}} - 1 \right)}{\left(2 - \frac{k_2C_Z^0}{k_{obs}C_A^0} \right)}} \quad \text{II.5}$$

Dans le cas présent, $k_2 C_Z^0 \gg k_{obs} C_A^0$. En effet, la dernière étape est la dissociation de l'adduit Fe(I)CO et étant donné le peu d'affinité entre le Fe(I) et le CO, cette étape est très rapide, beaucoup plus rapide que la première étape chimique. Dans ce cadre, les deux expressions peuvent être simplifiées de la manière suivante pour les deux versions, respectivement II.6 pour le mécanisme ECEC et II.7 pour le mécanisme ECE'C.

$$i_p = 2FSC_P^0 \sqrt{D_P} \sqrt{k_{obs} C_A^0} \quad \text{II.6}$$

$$i_p = FSC_P^0 \sqrt{D_P} \sqrt{2k_{obs} C_A^0} \quad \text{II.7}$$

Le second transfert électronique a lieu de manière homogène et l'équation régissant le courant de plateau est l'expression II.7. Pour l'expliquer, regardons physiquement ce qui se passe à l'électrode (figure II.4).

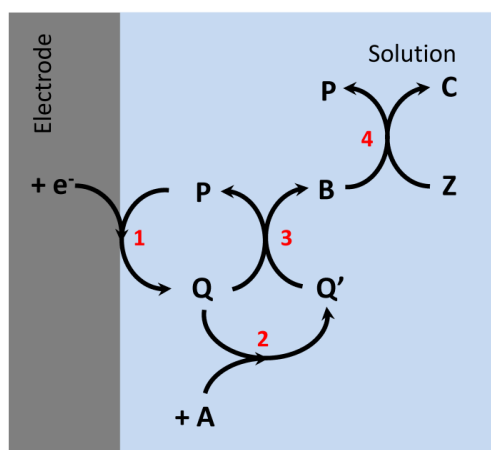


Figure II.4. Réaction catalytique en deux étapes impliquant un deuxième transfert électronique homogène.

La réaction catalytique peut être divisée en plusieurs étapes. La première étape est l'électrogénération de Q à l'électrode via l'injection d'un électron à P (1). Q ainsi formée va pouvoir diffuser vers la solution avant de réagir avec A dans l'étape 2 pour former Q'. L'espèce Q' doit à nouveau être réduite et va diffuser en direction de l'électrode, cependant « en chemin », la probabilité de rencontrer Q (toujours produite à l'électrode) avant l'électrode est beaucoup plus grande, Q' est donc réduite par Q en solution, le transfert électronique est donc homogène (étape 3). L'espèce B formée va réagir avec Z engendrant

ainsi la formation de P et du produit C (étape 4). A la manière d'un mécanisme DISP⁷⁹, le second transfert électronique se fera donc de manière homogène et l'équation régissant le courant de plateau est l'expression II.7. La concentration en substrat A est impliquée dans cette équation. Dans le cadre de la catalyse de réduction du CO₂ par la FeTPP, ne connaissant pas a priori l'ordre réactionnel en A, la concentration du substrat A (représentant à la fois le CO₂ et l'acide) est donc incluse dans la constante de vitesse de la réaction. L'équation du courant dans ce cadre, prend la forme suivante (expression II.8) :

$$i = \frac{FSC_p^0 \sqrt{D_p} \sqrt{2k_{obs}}}{1 + \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_{P/Q}^0) \right]} \quad \text{II.8}$$

Les résultats présentés dans la suite ont été obtenus à partir d'expériences de voltammétrie cyclique réalisées sur une goutte de mercure suspendue à une surface d'or et changée à chaque voltammogramme, sa surface est donc différente à chaque balayage. Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux et ainsi accéder à k_{obs} , il est nécessaire de normaliser le courant (expression II.8) par le courant de la vague à un électron de la porphyrine i_p^0 (expression II.3). La vague Fe(II)/Fe(I) qui ne subit aucune modification sert alors de référence interne. L'expression du courant devient alors (expression II.9) :

$$\frac{i}{i_p^0} = \frac{2,24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \sqrt{2k_{obs}}}{1 + \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_{P/Q}^0) \right]} \quad \text{II.9}$$

Une détermination de k_{obs} est possible à partir du courant de plateau car dans ce cas l'exponentielle du dénominateur tend vers 0, donc le dénominateur tend vers 1. Le courant est proportionnel à $\sqrt{k_{obs}}$. Il est donc nécessaire de déterminer le courant de plateau des vagues catalytiques afin de connaître la cinétique de la catalyse. Toutefois en présence d'une grande concentration d'acide comme on peut le voir dans la figure II.5, les vagues sont loin d'être canoniques, la forme en S attendue n'est pas obtenue.

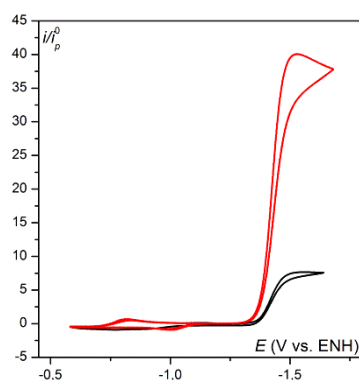


Figure II.5. Voltammogrammes de FeTPP (1 mM) dans le DMF + 0,1 M de *n*-Bu₄NPF₆ sur une goutte de mercure sous CO₂ (0,23 M) ; noir : phénol (10 mM) ; rouge : phénol (200 mM), $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $T = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

En effet, des phénomènes appelés phénomènes secondaires viennent modifier l'allure des voltammogrammes. Pour s'affranchir de ce problème, il est nécessaire de trouver une méthode permettant l'extraction de k_{obs} à partir des résultats expérimentaux obtenus. Cette méthode est basée sur l'idée que les phénomènes secondaires sont négligeables au pied de la vague catalytique. C'est pourquoi la méthode dite de l'analyse du pied de la vague a été développée. Il est nécessaire à ce stade d'expliquer cette méthode car elle sera utilisée durant toute l'étude de cette réaction catalytique.

II. La méthode de l'analyse du pied de la vague

Dans le cadre d'une réaction catalytique simple définie comme précédemment au schéma II.3, si la cinétique de la réaction chimique est assez rapide alors le profil de concentration de l'intermédiaire Q est constant au cours du temps et celui-ci ne s'accumule pas en solution car il est consommé par la réaction chimique. Un état stationnaire est alors obtenu, la concentration de l'intermédiaire est faible et constante. La consommation de l'espèce par la réaction chimique (la cinétique de la réaction) compense alors la diffusion de celle-ci en solution et les conditions sont donc appelées conditions de « cinétique pure », terme qui sera utilisé dans la suite du manuscrit.

Dans ces conditions, l'équation du courant de la vague catalytique est donnée par l'expression II.9. Cette expression montre qu'il est possible d'extraire la constante de vitesse k_{obs} à n'importe quel potentiel. Dans ce cas, le plus aisé sera d'extraire la constante de vitesse apparente de la réaction grâce à l'équation II.9 et donc à la hauteur du plateau obtenu. En conditions de « cinétique pure » et lorsque la consommation du substrat est négligeable, la vague catalytique prend alors une forme spécifique, celle d'une sigmoïde, d'un « S » qui est en quelque sorte une image de la concentration relative de P et Q à l'électrode selon la valeur du potentiel d'électrode. Au sommet de cette vague, le courant atteint un plateau (figure II.6 gauche).

Il est alors possible de représenter le courant de cette vague catalytique normalisé par la vague

nernstienne à un électron $\frac{i}{i_p^0}$ en fonction de $\frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{P/Q}^0)\right]}$. Une droite de pente

égale à $2,24\sqrt{\frac{RT}{Fv}}2k_{obs}$ est obtenue, dont on extrait k_{obs} (figure II.6). La valeur de la

constante de vitesse obtenue par cette méthode est la même que celle obtenue à partir du courant de plateau, quel est donc l'intérêt de cette méthode ?

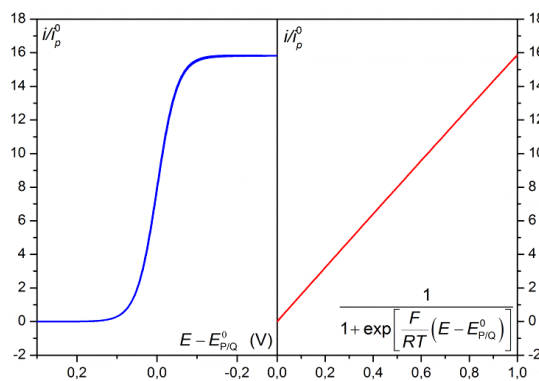


Figure II.6. Voltammogramme d'une réaction catalytique simple simulée en régime stationnaire

(droite) et sa représentation en fonction de $\frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{P/Q}^0)\right]}$ (gauche) ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$;

$$D_p = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} ; C_p^0 = 1 \text{ mM} ; T = 21 \text{ }^\circ\text{C} ; C_A^0 = 1 \text{ M} ; 2k_{obs} = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Dans la majorité des cas, comme dans le cas de la réduction catalytique du CO₂ en CO par la FeTPP, les vagues catalytiques ne conduisent pas à un plateau mais plutôt à une forme de pic. Les voltammogrammes ont cette allure en raison de phénomènes dits secondaires tel que la consommation du substrat, la désactivation du catalyseur ou encore l'inhibition de la surface par le produit. La méthodologie d'analyse présentée ici est basée sur l'analyse des pieds des vagues catalytiques. Cette méthode d'analyse repose sur le fait que les courants étant moindres au niveau des pieds des vagues catalytiques, les phénomènes secondaires ont alors moins d'influence sur l'allure des voltammogrammes et peuvent donc être considérés comme négligeables sur la réponse en courant obtenue.

Cette méthode peut s'appliquer pour l'étude de réaction catalytique suivant un mécanisme simple et la réduction catalytique du CO₂ en CO s'inscrit dans ce cadre. Considérons le mécanisme suivant (schéma II.5) :

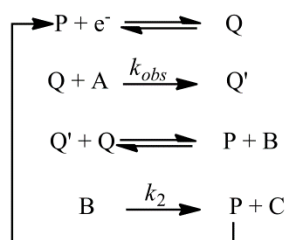


Schéma II.5. Mécanisme d'une réaction catalytique ECE'C.

Ce mécanisme de catalyse de type ECE'C est semblable à celui proposé dans le paragraphe précédent, où P et Q sont les formes inactives et actives du catalyseur (porphyrine de fer (I) et (0)). A est à la fois le substrat et le co-substrat (le CO₂ et l'acide), Q' et B des intermédiaires réactionnels (Fe(II)CO et Fe(I)CO) et C le produit (CO).

Dans le cas d'une vague catalytique en régime stationnaire, la représentation du courant en fonction de $\frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{P/Q}^0)\right]}$ n'a pas vraiment d'intérêt puisqu'on obtient une droite

(figure II.5). La constante de vitesse obtenue grâce à cette méthode est la même que celle extraite directement à partir du courant de plateau. Cependant lorsque les phénomènes secondaires viennent modifier l'allure de la réponse en courant, cette méthode prend tout son intérêt. Comme il est précisé auparavant, les causes des modifications de la vague catalytique peuvent être la consommation du substrat ou du co-substrat, la désactivation du catalyseur ou l'inhibition de la surface par le produit. Chacune d'entre elles peut être prise en compte et il est possible de simuler les voltammogrammes si un seul de ces phénomènes est à ajuster. Par contre s'ils ont lieu simultanément, il devient difficile de simuler les résultats expérimentaux car plusieurs paramètres doivent être ajustés et le nombre d'observables est inférieur au nombre de paramètres à prendre en compte. C'est pourquoi dans la suite de ce paragraphe, les différents phénomènes secondaires sont présentés individuellement ainsi que leur impact sur les voltammogrammes.

Le premier phénomène possible est la consommation du substrat. La figure II.7 montre un exemple de cette situation. On observe que la diminution de la concentration en substrat a un impact sur les voltammogrammes (figure II.7 gauche). Plus la concentration en substrat baisse, plus la contribution de sa diffusion à l'électrode devient importante et plus la réponse électrochimique s'éloigne rapidement de la réponse « idéale » (on considère ici comme idéal le voltammogramme en forme de « S » conduisant à un plateau). L'analyse du pied de vague (figure II.7 droite) montre qu'une partie linéaire au pied de la vague est commune à ces différentes situations et permet donc une extraction de la constante de vitesse. Cependant si la consommation du substrat ou co-substrat devient trop importante, la partie linéaire au pied peut devenir trop étroite et ne pas permettre une détermination précise de la constante de vitesse. Dans une situation de catalyse totale gouvernée entièrement par la diffusion du substrat, la constante de vitesse peut alors être déduite du potentiel de pic.⁸⁰

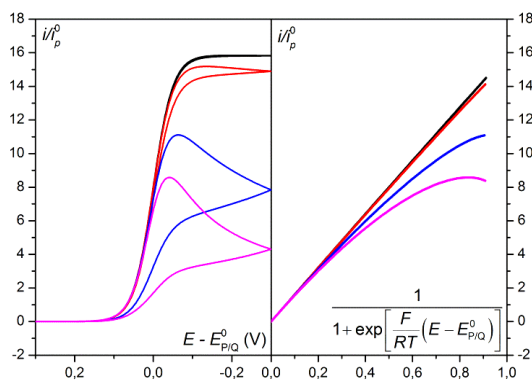


Figure II.7. Voltammogrammes d'une réaction catalytique simulée (droite) et son analyse du pied de la vague (gauche) pour un système classique ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $D_p = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $C_p^0 = 1 \text{ mM}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Consommation du substrat. Du noir au magenta : $C_A^0 = 1, 0,1, 0,01 \text{ et } 0,005 \text{ M}$; $2k_{obs} = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Un autre phénomène secondaire possible est la désactivation du catalyseur.⁷⁸ Dans le cas présenté ici, la désactivation du catalyseur est due au co-substrat, par exemple un acide de Brönsted. Dans ce cas le mécanisme envisagé est le suivant (schéma II.6) :

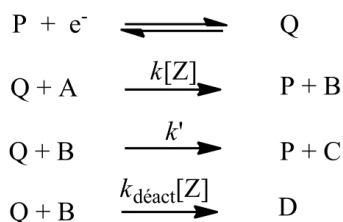


Schéma II.6. Mécanisme d'une réaction catalytique impliquant une désactivation du catalyseur par le co-substrat.

La figure II.8 montre l'influence de l'augmentation de la concentration en co-substrat et donc l'augmentation de la désactivation du catalyseur. Dans ce cas aussi plus la désactivation est importante, plus les voltammogrammes s'éloignent de la réponse en forme de « S » (figure II.8 gauche). L'analyse des pieds de vagues permet néanmoins une détermination de k_{obs} grâce à la pente de la partie linéaire obtenue au pied.

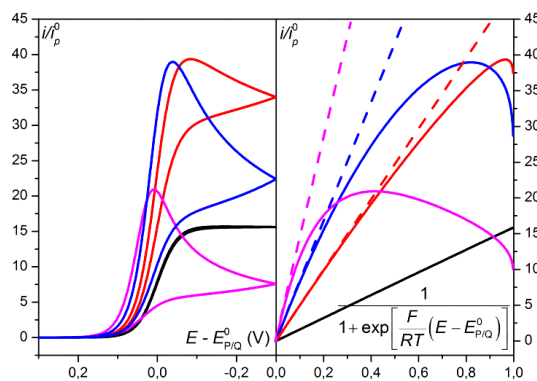


Figure II.8. Voltammogrammes d'une réaction catalytique simulée (droite) et son analyse du pied de la vague (gauche) pour un système classique ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $D_p = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $C_p^0 = 1 \text{ mM}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Désactivation du catalyseur. $C_A^0 = 1 \text{ M}$; $2k = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k' = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{déact}} = 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Du noir au magenta : $k_{\text{déact}}[Z]/(k' + k_{\text{déact}}[Z]) = 0, 0,01, 0,03, 0,1$.

Le dernier phénomène secondaire auquel il faut s'intéresser est l'inhibition de la surface par le produit. Le mécanisme de cette réaction d'inhibition est le suivant (schéma II.7) :

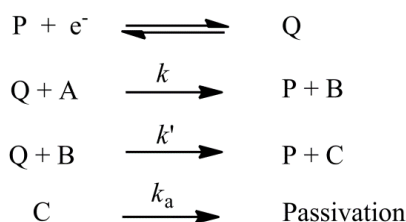


Schéma II.7. Mécanisme d'une réaction catalytique impliquant une inhibition de la surface d'électrode par le produit.

Le produit va s'adsorber à la surface d'électrode selon un processus irréversible caractérisé par une constante de vitesse k_a . Cela bloque totalement la surface d'électrode où le phénomène a lieu. Dans l'équation du courant II.2, il faut remplacer la surface S par $S(1-\theta)$ où θ est la fraction de la surface d'électrode inhibée par le produit. θ est fonction des différents paramètres notamment de k_a , la constante de vitesse d'adsorption. Ceci a été démontré en détails,⁸¹ et donc une application des analyses antérieures permet d'obtenir les voltammogrammes de la figure II.9 gauche.

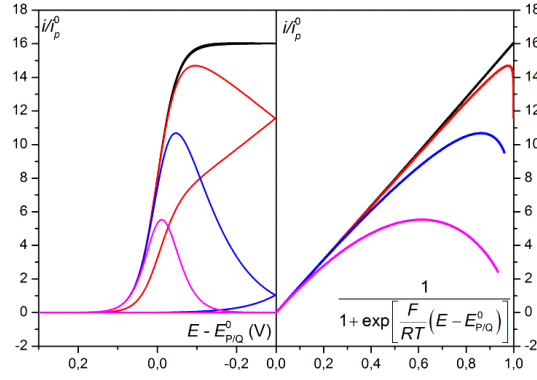


Figure II.9. Voltammogrammes d'une réaction catalytique simulée (droite) et son analyse du pied de la vague (gauche) pour un système classique ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $D_p = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $C_p^0 = 1 \text{ mM}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Inhibition par le produit. $C_A^0 = 1 \text{ M}$; $2k = 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; Concentration surfacique de produit adsorbé lorsque la surface est totalement bloqué : $\Gamma^0 = 5,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.
Du noir au mangenta : $k_a = -8,4, -6,4, -5,4$ et $-4,4 \text{ cm s}^{-1}$.

L'application de l'analyse du pied de la vague (figure II.9 droite) montre que malgré l'augmentation de la vitesse d'adsorption, les pieds de vagues donnent une partie linéaire d'où il est possible d'extraire k_{obs} à partir de la pente.

D'autres phénomènes peuvent impacter les voltammogrammes, cependant l'hypothèse est faite que ceux-ci sont négligeables au pied de la vague catalytique comme dans les cas précédents.

Illustrons l'application de cette méthode à un exemple expérimental. Il s'agit de la réduction du CO₂ en CO par la FeTPP en présence de 0,1 M de phénol (figure II.10). La pente de la partie linéaire au pied de la vague catalytique est égale à (équation II.10) :

$$\text{pente} = 2,24 \sqrt{\frac{RT}{F\nu}} 2k_{obs} = 68,93 \quad \text{II.10}$$

De cette pente, il est possible d'extraire k_{obs} (équation II.11).

$$k_{obs} = \frac{F\nu}{2RT} \left(\frac{\text{pente}}{2,24} \right)^2 \quad \text{II.11}$$

On obtient $k_{obs} = 1875,6 \text{ s}^{-1}$.

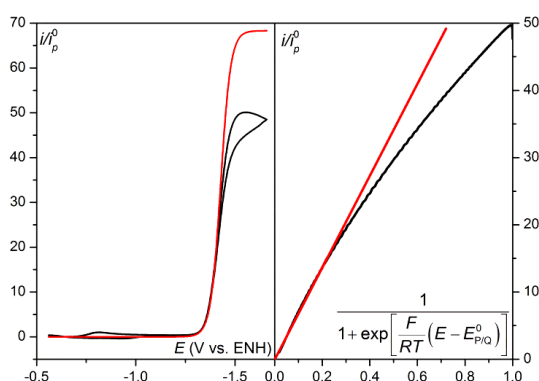


Figure II.10. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure sous CO_2 (0,23 M) et de phénol (0,1 M) ; électrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ et $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$. Gauche : noir, voltammogramme ; rouge, simulation de l'hypothétique réponse non perturbée par des phénomènes secondaires. Droite : analyse du pied de la vague.

La méthode d'analyse du pied de vague va donc s'avérer déterminante pour décrire la cinétique de la réaction catalytique de réduction du CO_2 en CO par la FeTPP. Une application systématique de cette méthode à différentes concentrations de substrat et de co-substrat va permettre de déterminer les ordres réactionnels de la réaction. A partir de ces ordres réactionnels, il va être possible de proposer un mécanisme pour la réaction et d'analyser la cinétique de l'étape impliquant le transfert d'électron, de proton et la coupure de liaison carbone-oxygène. Dans la partie suivante, les résultats expérimentaux seront présentés et l'analyse mécanistique sera faite grâce à l'application systématique de cette méthode.

III. Détermination du mécanisme de coupure de liaison carbone-oxygène. Effet des acides de Brönsted sur la catalyse

Afin de déterminer le mécanisme de réduction du CO₂ en CO par la FeTPP, une étude systématique en présence de différents acides de Brönsted de différentes forces est effectuée. Il s'avère que la cinétique de la réaction est très fortement accélérée en présence d'acide. C'est pourquoi l'utilisation d'acides de forces différentes est envisagée afin de comprendre leur rôle dans la réaction. Cependant comme indiqué précédemment, en présence d'un acide fort, la FeTPP catalyse la réduction de l'acide en dihydrogène. Afin d'éviter la compétition entre la catalyse de réduction du CO₂ et de l'acide, l'étude est effectuée seulement en présence d'eau ($pK = 31,5$), de trifluoroéthanol ($pK = 24,0$), de phénol ($pK = 18,8$) et d'acide acétique ($pK = 13,3$), acides de Brönsted relativement faibles. L'eau même en très faible quantité (quelques mM) accélère la cinétique de catalyse de réduction du CO₂ par la porphyrine de fer(0). En présence de CO₂, le substrat, une augmentation du courant catalytique est observée. L'eau résiduelle présente dans le DMF suffit donc à accélérer la cinétique de la réaction catalytique de réduction du CO₂ par la porphyrine de fer(0) électrogénérée. Expérimentalement les traces d'eau dans le DMF sont difficiles à éliminer même si le solvant est conditionné sous atmosphère inerte et sur tamis moléculaire. Afin de maîtriser cette quantité d'eau résiduelle intrinsèquement présente en solution, une quantité d'eau connue est systématiquement ajoutée afin de rendre la quantité d'eau résiduelle négligeable face à la quantité d'eau ajoutée. La concentration d'eau résiduelle étant estimée à quelques milli molaires, quelques dizaines de milli molaires d'eau sont donc ajoutées dans toutes les expériences.

Dans un premier temps, les résultats obtenus grâce aux électrolyses préparatives vont être exposés. Ensuite, les résultats expérimentaux issus de la voltamétrie cyclique pour différentes concentrations d'eau ajoutées, d'acide et de CO₂ vont être présentés. Les constantes de vitesse sont extraites grâce à la méthode d'analyse du pied de vague et les ordres réactionnels en substrat et co-substrat présentés. Une analyse de ces ordres réactionnels va permettre d'identifier l'étape de rupture de liaison et ainsi par l'application des modèles existants de déterminer le degré de concertation entre les différents événements impliqués dans cette étape.

III.1. Electrolyse préparative

Afin de vérifier que le monoxyde de carbone est bien le produit formé majoritairement (sélectivement) par cette réaction catalytique, il est nécessaire de réaliser des électrolyses préparatives. Celles-ci sont réalisées dans le DMF en présence d'électrolyte support (0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) et de catalyseur (1 mM). L'électrode de travail est une nappe de mercure, la contre électrode une grille de platine et la référence une électrode au calomel saturé. Le montage expérimental est décrit dans la partie expérimentale. La solution est saturée en CO_2 (0,23 M) et différents acides (trifluoroéthanol, phénol et acide acétique) à différentes concentrations sont ajoutés. Le potentiel d'électrolyse est de -1,46 V vs. ENH. Le gaz formé est analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les quantités de CO et de H_2 formées. La solution est analysée en chromatographie ionique afin de détecter l'éventuelle formation de formiate et d'oxalate. Dans tous les cas, après une heure d'électrolyse, des traces de H_2 sont détectées (< 1 %), aucune trace de formiate ni d'oxalate et le seul produit formé est le CO. Il est obtenu avec des rendements faradiques quasi-quantitatifs exceptés en présence d'acide acétique (tableau II.3). Avec celui-ci après 40 minutes d'électrolyse, le rendement faradique pour le CO est seulement de 31 % et le rendement faradique pour H_2 est inférieur à 1 %. La solution prend une coloration verte, ceci est typique de l'hydrogénation successive par deux électrons et deux protons du cycle porphyrinique. Il peut s'agir de la chlorine ou de la bactériochlorine qui sont des produits de cette hydrogénation du cycle.⁸² L'identification précise de ces produits ne présente pas d'intérêt dans le cadre de cette étude, cependant il est bon de noter que cette réaction doit être la cause du faible rendement faradique en CO. Le faible rendement en H_2 montre que la charge passée n'a pas servi à réduire l'acide et la possible hydrogénation par huit électrons et huit protons des pyrroles de la porphyrine présente initialement dans le milieu expérimental nécessiterait 15,44 coulombs. Expérimentalement, ceci correspondrait à un rendement faradique de 65 % et pourrait expliquer où sont « passés » les autres électrons injectés au système et ce faible rendement faradique.

AH	Concentration (M)	Rendement faradique en CO (%)
TFE	0,1	97
	0,5	98
	1	100
PhOH	0,1	100
	0,5	98
	1	94
AcOH	0,1	31

Tableau II.3. Rendements faradiques en CO lors des électrolyses préparatives en présence de différentes concentrations en différents acides.

III.2. Analyse des réponses en voltamétrie cyclique

III.2.A. Ordre réactionnel par rapport au CO₂

Dans un premier temps, il est apparu nécessaire de reprendre certains des résultats présentés dans les études réalisées antérieurement. La première étape du mécanisme proposé consiste en une ligandation en position axiale du CO₂ sur la porphyrine de Fe(0) électrogénérée. La détermination de l'ordre réactionnel par rapport au CO₂ va permettre de vérifier le nombre de molécule de CO₂ impliqué dans chaque cycle catalytique. L'utilisation d'un mélangeur de gaz est nécessaire et est présentée dans la partie expérimentale de ce manuscrit. La limite de solubilité du CO₂ dans le DMF (0,23 M) implique des limites à la gamme de concentration étudiée à l'aide de la méthode d'analyse du pied de vague. Afin d'observer une évolution significative du courant catalytique, les variations de la concentration en CO₂ vont être réalisées en présence de 0,5 M de phénol, concentration pour laquelle la catalyse de réduction du CO₂ est substantielle (figure II.11).

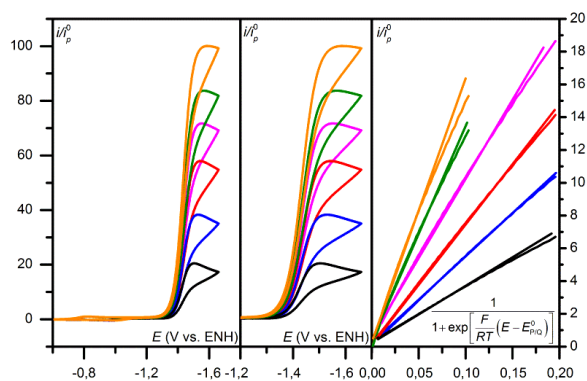


Figure II.11. Voltammogrammes de FeTPP (1 mM) dans le DMF sur une goutte de mercure en présence de phénol (0,5 M) et d'une concentration de CO₂ croissante de bas en haut : 0,016, 0,032, 0,063, 0,123, 0,18 et 0,23 M ; électrolyte support : 0,1 M de *n*-Bu₄NPF₆ ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Gauche : voltammogramme démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de pied de vague des vagues catalytiques.

Afin d'obtenir l'ordre réactionnel de la réaction par rapport au CO₂, on trace l'évolution de la constante k_{obs} en fonction de la concentration en CO₂ (figure II.12).

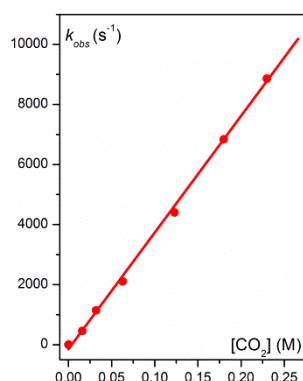


Figure II.12. Variation de la constante de vitesse k_{obs} avec la concentration en CO₂

L'évolution linéaire de la constante de vitesse observée par rapport à la concentration en CO₂ implique une réaction de pseudo premier ordre. On en conclut qu'il est raisonnable d'envisager un mécanisme catalytique débutant par la formation d'un adduit 1-1 entre le catalyseur et le CO₂.

Cela nous conduit à préciser l'équation II.9. En effet il est désormais possible d'extraire la concentration en CO₂ de la constante de vitesse observée k_{obs} et cette équation devient alors (équation II.12):

$$\frac{i}{i_p^0} = \frac{2,24 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} 2k_{app} [\text{CO}_2]}{1 + \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_{P/Q}^0) \right]} \quad \text{II.12}$$

Dans la suite de la présentation des résultats expérimentaux, la constante de vitesse évoquée est la constante de vitesse apparente (k_{app}). Maintenant que l'ordre réactionnel par rapport au CO₂ est connu, que l'effet du CO₂ est déterminé et la première étape du mécanisme identifiée, il est nécessaire d'ajouter les différents acides afin de comprendre le rôle du donneur de proton dans le mécanisme.

III.2.B. Ordres réactionnels par rapport à l'acide

Dans cette partie, les différents acides vont être distingués, car les ordres réactionnels changent en fonction de la force de l'acide. Ce sont ces changements d'ordres qui vont permettre de proposer un mécanisme. Dans les figures II.13 à II.20, les voltammogrammes et les analyses de « pied de vague » sont répertoriés pour différentes concentrations d'acide et d'eau ajoutés.

L'eau

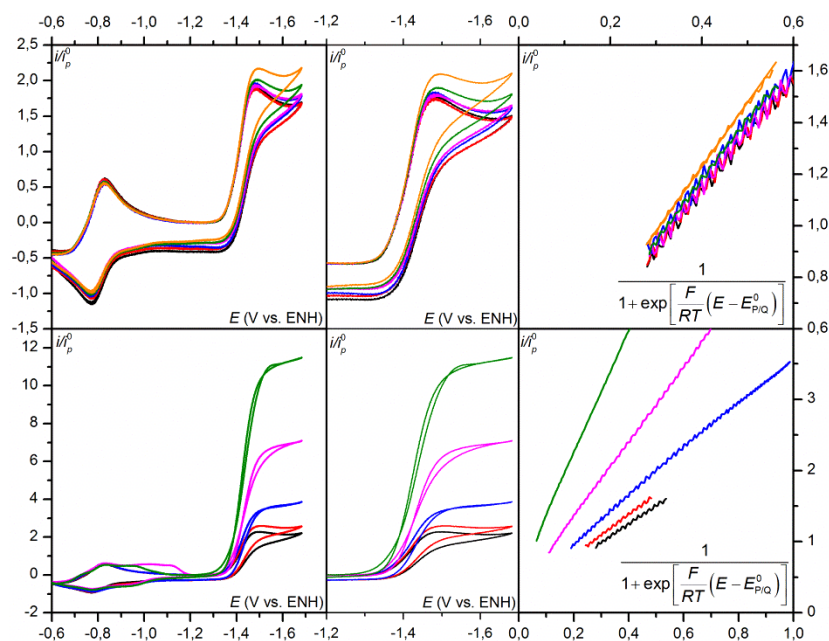


Figure II.13. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO_2 (0,23 M) et d'une concentration d'eau croissante de bas en haut : 0, 1, 2, 5, 10 et 20 mM pour la partie haute ; 50, 100, 200, 500 et 1000 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$. Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Le trifluoroéthanol en présence de 20 mM d'eau ajoutée

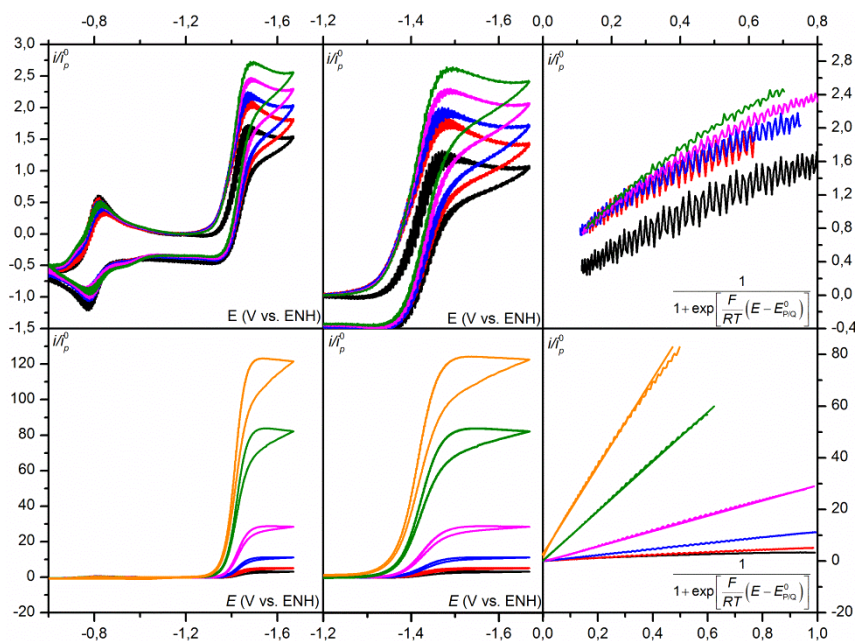


Figure II.14. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO_2 (0,23 M), d'eau ajoutée (20 mM) et de trifluoroéthanol croissante de bas en haut : 0, 1, 2, 5 et 10 mM pour la partie haute ; 20, 50, 100, 200, 500 et 1000 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$. Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Le trifluoroéthanol en présence de 50 mM d'eau ajoutée

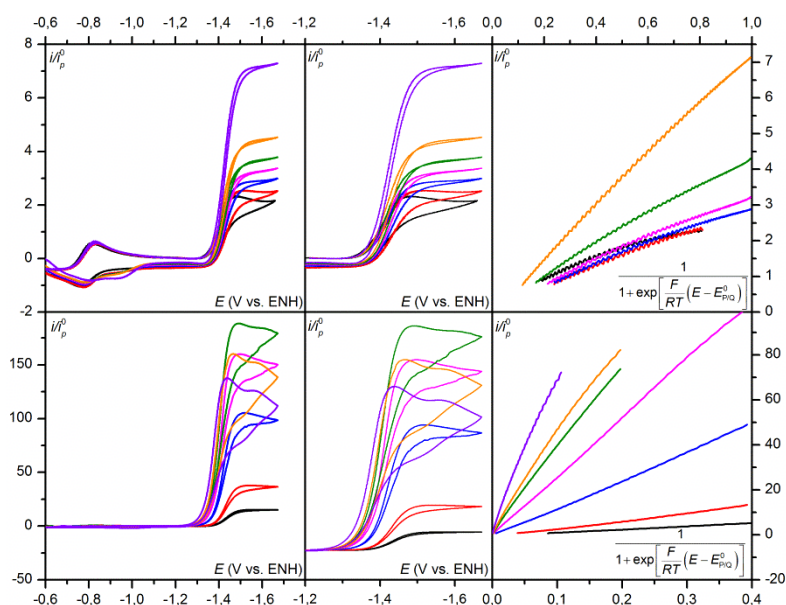


Figure II.15. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO_2 (0,23 M), d'eau ajoutée (50 mM) et de trifluoroéthanol croissante de bas en haut : 0, 1, 2, 5, 10, 20 et 50 mM pour la partie haute ; 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000 et 4000 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.
Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Le trifluoroéthanol en présence de 100 mM d'eau ajoutée

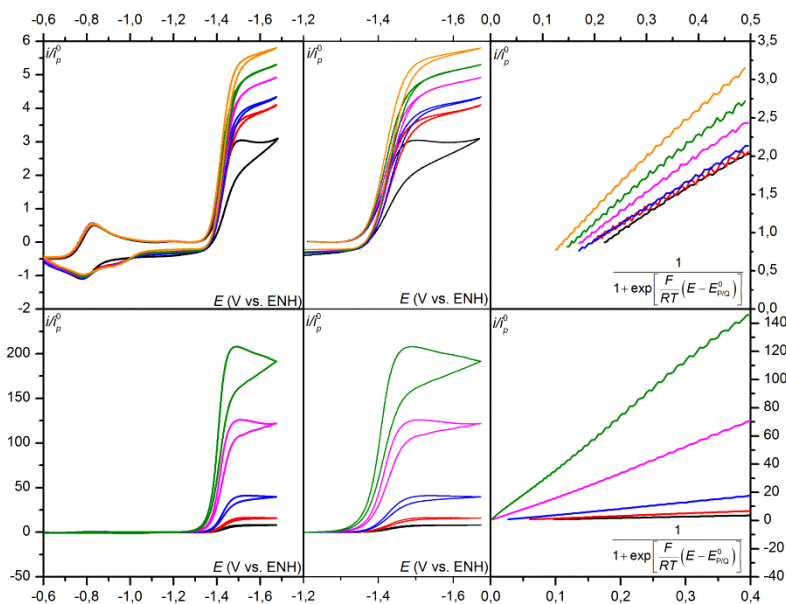


Figure II.16. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO_2 (0,23 M), d'eau ajoutée (100 mM) et de trifluoroéthanol croissante de bas en haut : 0, 1, 2, 5, 10, 20 et 50 mM pour la partie haute ; 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000 et 4000 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.
Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Le phénol en présence de 20 mM d'eau ajoutée

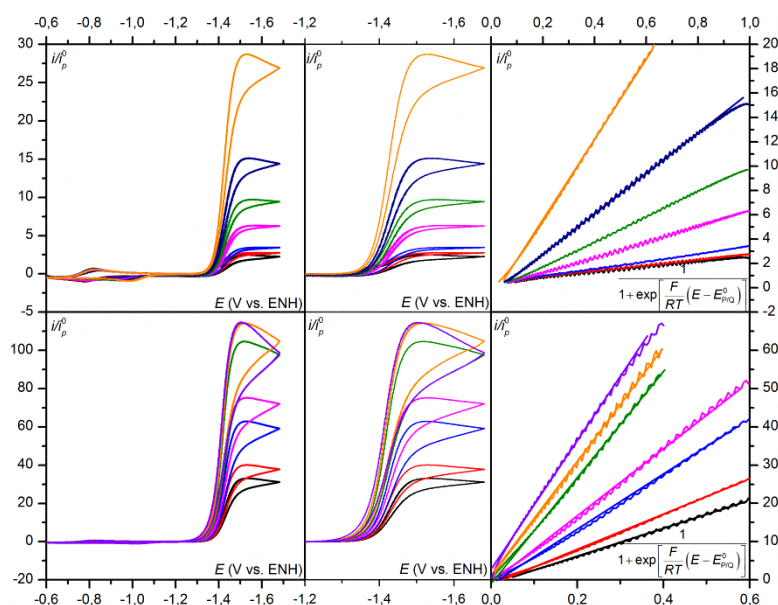


Figure II.17. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO_2 (0,23 M), d'eau ajoutée (20 mM) et d'une concentration de phénol de bas en haut : 0, 1, 2, 5, 10, 20 et 50 mM pour la partie haute ; 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000 et 4000 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.
Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Le phénol en présence de 50 mM d'eau ajoutée

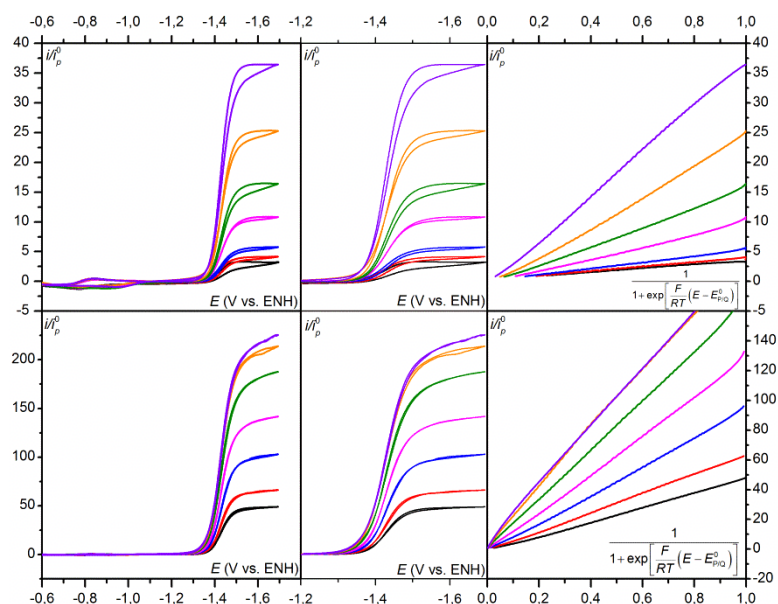


Figure II.18. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO_2 (0,23 M), d'eau ajoutée (50 mM) et d'une concentration de phénol de bas en haut : 0, 1, 2, 5, 10, 20 et 50 mM pour la partie haute ; 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000 et 4000 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.
Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Le phénol en présence de 100 mM d'eau ajoutée

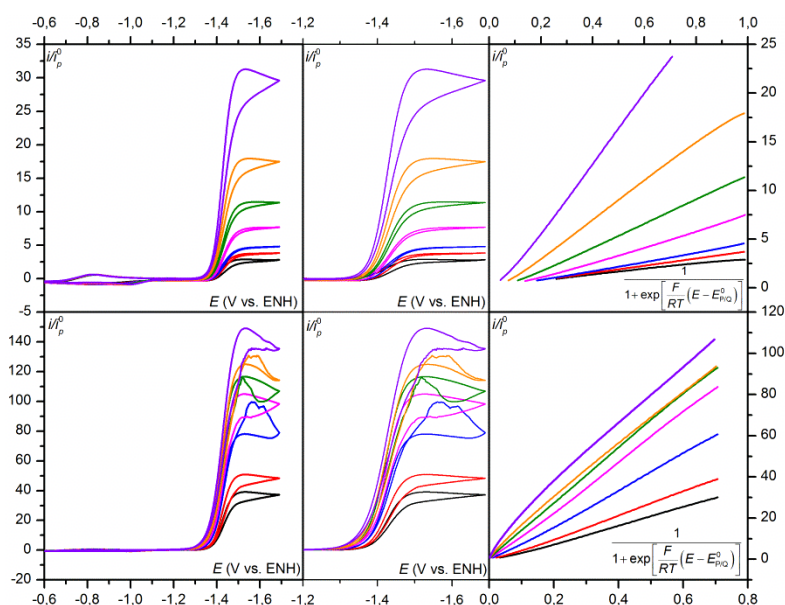


Figure II.19. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO₂ (0,23 M), d'eau ajoutée (100 mM) et d'une concentration de phénol de bas en haut : 0, 1, 2, 5, 10, 20 et 50 mM pour la partie haute ; 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000 et 4000 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de *n*-Bu₄NPF₆ ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$. Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

L'acide acétique

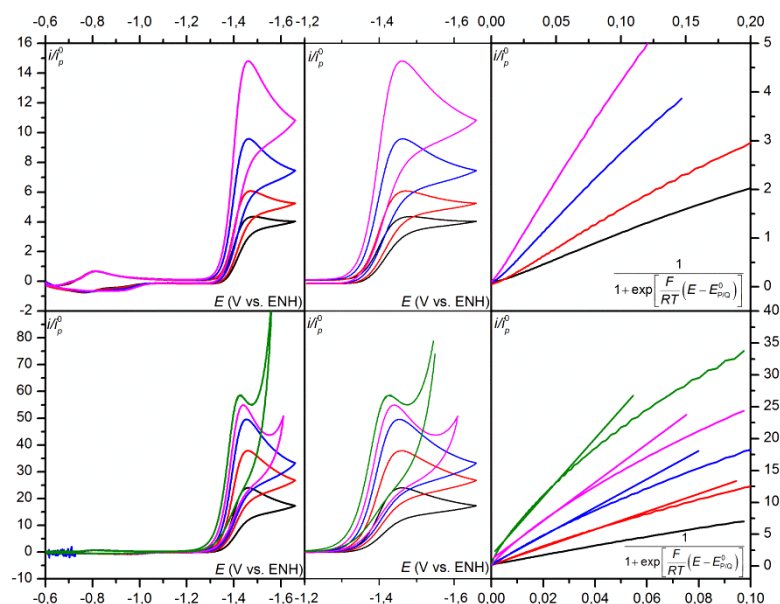


Figure II.20. Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO₂ (0,23 M) et d'une concentration d'acide acétique croissante de bas en haut : 1, 2, 5 et 10 mM pour la partie haute ; 20, 50, 100, 200 et 500 mM pour la partie basse. Electrolyte support : 0,1 M de *n*-Bu₄NPF₆ ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$. Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Il est possible de faire une première remarque à la vue des résultats expérimentaux : l'addition importante d'acide peut augmenter considérablement le courant catalytique. Il est possible d'obtenir des intensités 200 fois plus grandes que la vague initiale à un électron. Aussi plus l'intensité du courant est importante plus la forme de la vague est éloignée de la vague catalytique « idéale » en forme de « S ». La méthode du « pied de vague » se révèle donc être un outil précieux pour estimer la constante de vitesse apparente de cette réaction catalytique. Afin de pouvoir analyser le mécanisme intime de la réaction, il est donc nécessaire de déterminer les différentes constantes de vitesses k_{app} et de tracer l'évolution de celle-ci en fonction de la concentration en acide (figure II.21 à II.24).

L'eau

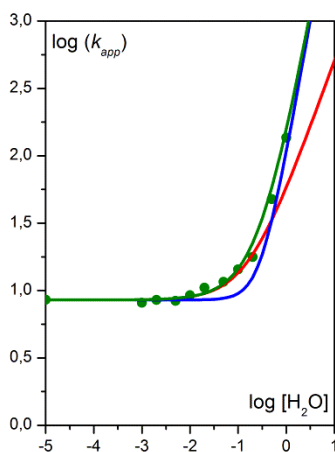


Figure II.21. Evolution de la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en eau. Concentrations en M ; k_{app} en $M^{-1} s^{-1}$. Ligne rouge : ordre un pour les faibles concentrations ; ligne bleu : ordre deux pour les fortes concentrations ; ligne verte : ordre global simulé.

L'ordre réactionnel change suivant la concentration en eau. Il est de 1 aux faibles concentrations et passe à 2 pour les concentrations plus importantes.

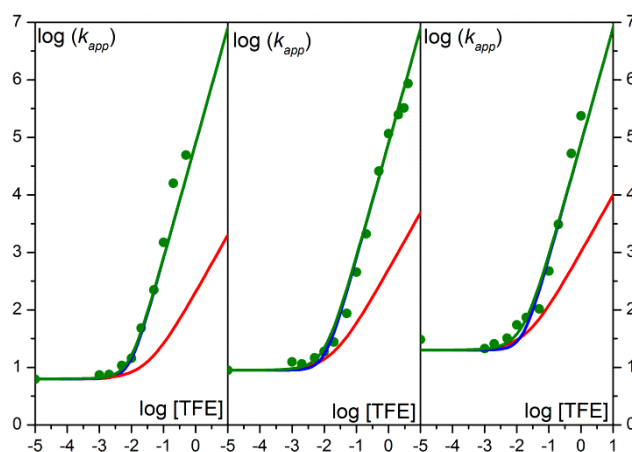
Le trifluoroéthanol

Figure II.22. Evolution de la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en trifluoroéthanol avec une concentration d'eau ajoutée (20 mM à gauche, 50 mM au milieu, 100 mM à droite) Concentrations en M ; k_{app} en $M^{-1} s^{-1}$. Ligne rouge : ordre un pour les faibles concentrations ; ligne bleu : ordre deux pour les fortes concentrations ; ligne verte : ordre global simulé.

Les ordres réactionnels en présence de trifluoroéthanol sont les mêmes que dans le cas de l'eau, 1 aux faibles concentrations puis 2.

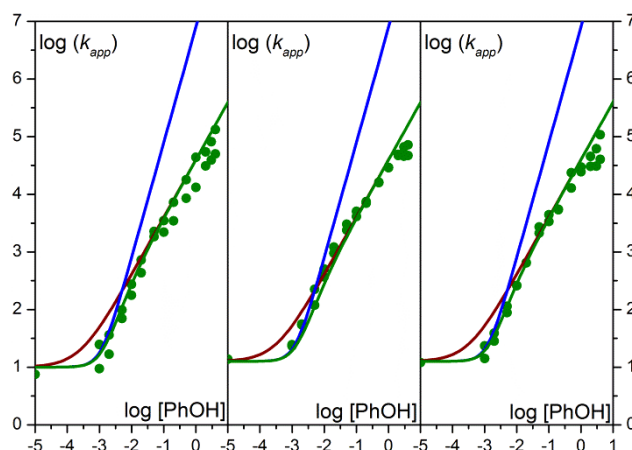
Le phénol

Figure II.23. Evolution de la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en phénol avec une concentration d'eau ajoutée (20 mM à gauche, 50 mM au milieu, 100 mM à droite) Concentrations en M ; k_{app} en $M^{-1} s^{-1}$. Ligne bleu : ordre deux pour les faibles concentrations ; ligne marron : ordre un pour les hautes concentrations ; ligne verte : ordre global simulé.

Dans le cas du phénol, les ordres réactionnels sont différents. La réaction est du second ordre dans un premier temps ($[\text{PhOH}]$ faible), puis l'ordre est de 1 pour les concentrations importantes en acide.

L'acide acétique

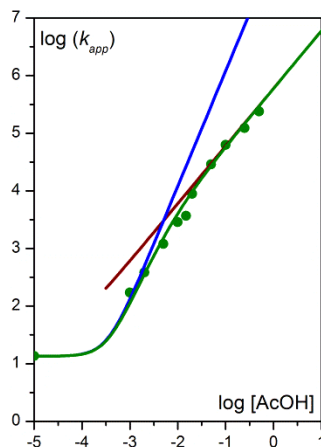


Figure II.24. Evolution de la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en acide acétique Concentrations en M ; k_{app} en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ligne bleu : ordre deux pour les faibles concentrations ; ligne marron : ordre un pour les hautes concentrations ; ligne verte : ordre global simulé.

L'ordre de la réaction en présence d'acide acétique présente les mêmes changements qu'avec le phénol, tout d'abord 2 puis 1 un pour les concentrations importantes en acide.

Suivant la concentration en acide et la force de celui-ci, les ordres réactionnels changent. A partir de ces résultats, il est possible de proposer un mécanisme global pour la réaction.

III.2.C. Mécanisme de la réduction du CO₂ en CO par la FeTPP

Suite à la détermination des ordres réactionnels, nous proposons le mécanisme suivant (schéma II.8) :

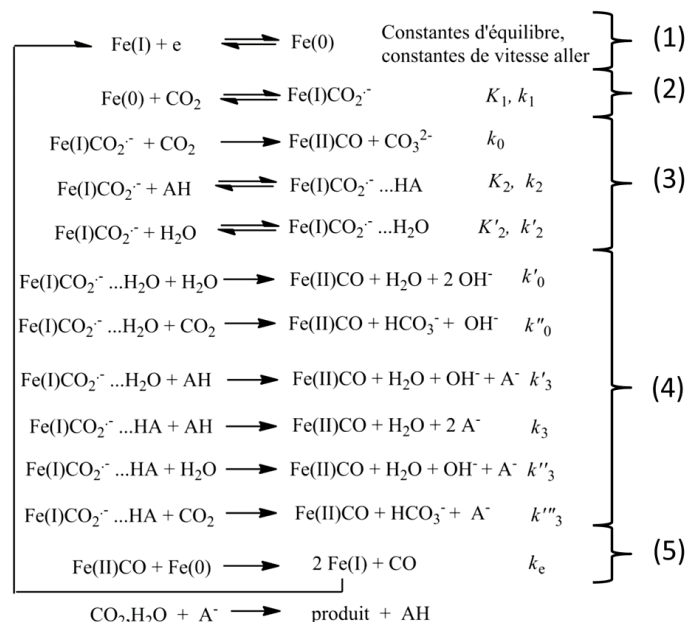


Schéma II.8. Mécanisme de la réduction du CO₂ en CO par la FeTPP.

Ce mécanisme peut être séparé en plusieurs phases. La première phase (1) est l'électro-génération de l'espèce active du catalyseur, formation de la porphyrine de Fe(0). Ensuite vient la formation de l'adduit (phase 2), dans cette étape le CO₂ est fixé par le Fe(0) de la porphyrine. Il ne s'agit pas d'une carboxylation du cycle, il a d'ailleurs été confirmé par des calculs ab initio que Fe(0) fixait le CO₂. Ceci permet de modifier la géométrie du CO₂ et les calculs montrent que celle-ci se rapproche de la géométrie du radical anion CO₂^{•-}. Ce changement conduit à une activation du CO₂. L'intérêt de cette phase est que désormais le CO₂ peut être réduit plus facilement, et donc la surtension est diminuée puisque formellement le radical anion du CO₂ est formé à un potentiel beaucoup plus bas que le potentiel nécessaire à sa formation par transfert d'électron de type sphère externe. Par la suite, l'acide vient former une liaison hydrogène avec l'oxygène du CO₂ (phase 3). Dans cette étape il faut envisager les différents acides présents en solution. L'eau résiduelle et l'acide utilisé peuvent venir former une liaison hydrogène. Parallèlement le CO₂ lui même, qui est un acide de Lewis, peut réagir

et casser la liaison carbone-oxygène pour former l'espèce Fe(II)CO mais avec une vitesse très modérée caractérisée par la constante de vitesse k_0 rendant compte de la catalyse en l'absence de tout acide de Brønsted dans le milieu. Dans un deuxième temps, une seconde molécule d'acide (phase 4) est impliquée dans la réaction. Il faut donc envisager les différents cas de figure où par exemple la première molécule d'acide impliquée est l'eau résiduelle et la seconde est l'acide ajouté, l'eau résiduelle ou le CO_2 comme acide de Lewis. L'autre possibilité est celle où une molécule d'acide forme la première liaison hydrogène et la deuxième est formée par une autre molécule d'acide, l'eau résiduelle ou le CO_2 . Cette phase impliquant une seconde molécule d'acide provoque la coupure de la liaison carbone-oxygène, mais aussi un transfert d'électron interne et un transfert de proton de la deuxième molécule d'acide vers l'atome d'oxygène de la liaison C-O rompue. Cette phase est celle sur laquelle nous allons porter notre intérêt et dans laquelle il est nécessaire de déterminer le degré de concertation entre les différents événements impliqués. C'est la cinétique de cette étape qu'il est important de clairement déterminer. Enfin dans une dernière phase (5), l'espèce formée Fe(II)CO va libérer le CO via une réduction en solution, en réagissant avec l'espèce active du catalyseur Fe(0) et ainsi former comme autre produit l'espèce inactive du catalyseur Fe(I) . Cette dernière pourra à nouveau être réduite et permettre au cycle de se perpétuer.

A partir de ce schéma réactionnel détaillé, il est possible d'expliquer les différents ordres réactionnels obtenus. Séparons tout d'abord les acides en deux catégories. Une première regroupe l'eau et le trifluoroéthanol, deux acides très faibles, car dans ces deux cas l'ordre par rapport à l'acide est de 1 pour les faibles concentrations et passe à 2 pour les concentrations plus élevées. Dans une deuxième catégorie, les acides légèrement plus forts que sont le phénol et l'acide acétique impliquent que la réaction est de 2nd ordre pour les faibles concentrations en acides puis de 1^{er} ordre pour les concentrations plus importantes en acide. La réaction de formation de l'adduit (2) est considérée dans l'ensemble de l'étude comme étant à l'équilibre. En effet, celle-ci n'est dans aucun cas l'étape cinétiquement déterminante, car si cela était le cas un ordre 0 aurait été obtenu pour les concentrations importantes en acide ajouté. Intéressons nous d'abord au cas des acides les plus faibles, l'ordre réactionnel par rapport à l'acide est d'abord de 1 pour les très faibles concentrations en acide ce qui signifie qu'une seule molécule d'acide est impliquée dans le mécanisme ; en effet l'acide faible étant en faible concentration, après avoir formé une liaison hydrogène (phase 3, à l'équilibre) il n'est plus en mesure de jouer un second rôle pour rompre la liaison carbone oxygène (phase 4 qui est l'étape cinétiquement déterminante), ce rôle est joué par le CO_2 ou l'eau résiduelle. Lors de

l'augmentation de sa concentration, l'acide faible se substitue peu à peu à l'eau et au CO₂, c'est d'ailleurs pour cela que l'ordre 1 est présent sur une gamme de concentration plus large avec l'augmentation de la concentration en eau ajoutée. L'acide a de plus en plus de mal à se substituer à celle-ci, mais arrive tout de même à jouer ce second rôle et ainsi deux molécules d'acides sont impliquées dans le mécanisme (phase 4 toujours cinétiquement déterminante), l'une pour former une première liaison hydrogène (phase 3 en pré-équilibre), l'autre pour rompre la liaison C-O (phase 4 cinétiquement déterminante) conduisant à un ordre 2 en acide. Dans le cas des acides plus forts comme le phénol et l'acide acétique, dès les faibles concentrations d'acides en raison de leurs forces, ils interviennent dans les phases 3 (pré-équilibre) et 4 (étape cinétiquement déterminante) en lieu et place de l'eau résiduelle et du CO₂. L'ordre réactionnel est donc de deux comme dans le cas des acides faibles en fortes concentrations. Ensuite avec l'augmentation de la concentration en acide, l'étape (4) devient de plus en plus rapide au point d'être plus rapide que l'étape retour de formation de la première liaison hydrogène (phase 3). Dans ce cas, il n'y a plus de pré-équilibre, la phase 3 devient cinétiquement déterminante et l'ordre réactionnel passe alors de 2 à 1 pour les concentrations élevées en acide. Pour aller encore plus loin, s'il était possible d'augmenter encore la concentration en acide, l'étape (3) deviendrait plus rapide que l'étape retour de formation de l'adduit qui devient alors déterminante et l'ordre réactionnel devrait passer alors à 0. Cependant ceci n'est pas observé expérimentalement, même aux plus hautes concentrations en acide.

Tout cela se retrouve dans l'équation décrivant la constante de vitesse apparente de la réaction (équation II.13) obtenu à partir du mécanisme général par application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire à toutes les espèces intermédiaires (voir annexe 1).

$$k_{app} = K_1 \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{k_0 [\text{CO}_2] + \frac{k'_2 [\text{H}_2\text{O}]_r (k'_0 [\text{H}_2\text{O}]_r + k''_0 [\text{CO}_2])}{k'_{-2} + k'_3 [\text{AH}]} \right] \\ & + \left[\frac{k_2 (k''_3 [\text{H}_2\text{O}]_r + k'''_3 [\text{CO}_2])}{k_{-2} + k_3 [\text{AH}]} + \frac{k'_2 [\text{H}_2\text{O}]_r k'_3}{k'_{-2} + k'_3 [\text{AH}]} \right] [\text{AH}] \\ & + \frac{k_2 k_3}{k_{-2} + k_3 [\text{AH}]} [\text{AH}]^2 \end{aligned} \right\} \quad \text{II.13}$$

Le fait que l'étape de formation de l'adduit soit à l'équilibre permet d'affirmer que $k_{-2} \gg k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2]$ et que $k'_{-2} \gg k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k''_0[\text{CO}_2]$. A partir des résultats expérimentaux, de l'acide utilisé et de ses affirmations précédentes, il va être possible de déterminer la valeur de différents membres de l'équation par ajustement de chacun des membres de l'équation correspondant à chacun des ordres réactionnels.

III.2.D. Détermination des constantes de vitesse suivant l'acide utilisé

Eau

L'équation II.13 adaptée au cas de l'eau implique trois termes. Ils impliquent respectivement un ordre réactionnel de 0 (correspondant à l'eau résiduelle et au CO_2), 1 et 2 (équation II.14).

$$k_{app} = K_1 \left\{ \frac{k_0[\text{CO}_2] + \frac{(k_0[\text{CO}_2] + k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r)(k''_0[\text{CO}_2] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r)}{k'_{-2}}}{\left[\frac{k'_0(k_0[\text{CO}_2]) + k'_2(k''_0[\text{CO}_2])}{k'_{-2}} + 2K'_2k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r \right] [\text{H}_2\text{O}]} + K_1K'_2k'_0[\text{H}_2\text{O}]^2 \right\} \quad \text{II.14}$$

A partir des données expérimentales, il est possible de déterminer la valeur de chacun des membres. Pour l'ordre 0, à partir des données expérimentales lorsqu'il n'y a pas d'eau on obtient $K_1 \left\{ k_0[\text{CO}_2] + \frac{(k_0[\text{CO}_2] + k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r)(k''_0[\text{CO}_2] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r)}{k'_{-2}} \right\} = 8,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$K_1 \left\{ \frac{k'_0(k_0[\text{CO}_2]) + k'_2(k''_0[\text{CO}_2])}{k'_{-2}} + 2K'_2k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r \right\} = 50 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ est déterminé grâce aux

faibles concentrations en eau et plus précisément à partir de la simulation de l'ordre 1 (ligne rouge figure II.19) dont l'équation est donnée par l'expression suivante (II.15) :

$$k_{app} = K_1 \left\{ k_0 [\text{CO}_2] + \frac{(k_0 [\text{CO}_2] + k'_2 [\text{H}_2\text{O}]_r)(k''_0 [\text{CO}_2] + k'_0 [\text{H}_2\text{O}]_r)}{k'_{-2}} \right\} + \left\{ \frac{[k'_0 (k_0 [\text{CO}_2]) + k'_2 (k''_0 [\text{CO}_2])]}{k'_{-2}} + 2K'_2 k'_0 [\text{H}_2\text{O}]_r \right\} [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{II.15}$$

Enfin $K_1 K'_2 k'_0 = 100 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ est obtenu à partir des données pour les hautes concentrations en eau, notamment à partir de la ligne bleue figure II.19 qui a pour équation (II.16) :

$$k_{app} = K_1 \left\{ k_0 [\text{CO}_2] + \frac{(k_0 [\text{CO}_2] + k'_2 [\text{H}_2\text{O}]_r)(k''_0 [\text{CO}_2] + k'_0 [\text{H}_2\text{O}]_r)}{k'_{-2}} \right\} + K'_2 k'_0 [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad \text{II.16}$$

La ligne verte de la figure II.19 est la simulation globale.

Le trifluoroéthanol

Bien que l'effet du CO₂ lui-même comme acide de Lewis et de l'eau ajoutée soit assez faible sur la catalyse, leurs contributions sont tout de même prises en compte, notamment en l'absence d'acide où l'équation globale de la constante de vitesse apparente (II.13) peut s'écrire de la manière suivante (II.17), où $[\text{H}_2\text{O}]_i$ prend en compte l'eau résiduelle et l'eau ajoutée.

$$k_{app} = k_i = K_1 \left\{ k_0 [\text{CO}_2] + K'_2 [\text{H}_2\text{O}]_i (k'_0 [\text{H}_2\text{O}]_i + k''_0 [\text{CO}_2]) \right\} \quad \text{II.17}$$

L'allure des ordres réactionnels semble assez similaire au cas de l'eau, ordre 1 pour les faibles concentrations puis un ordre 2 pour les concentrations plus élevées. Il semble que l'eau ajoutée ait un effet, tout de même assez faible, aux faibles concentrations en trifluoroéthanol. Plus la concentration en eau ajoutée est importante, plus l'ordre 1 est suivi sur une gamme de concentration en trifluoroéthanol importante. Par contre aux hautes concentrations, l'ordre réactionnel est de 2 et n'est en aucun cas modifié par l'ajout d'eau. Contrairement au cas des acides plus forts, aucun ordre 1 n'est atteint pour les hautes concentrations ce qui signifie que

$k_{-2} / k_3 > 3 \text{ M}$. L'ordre 1 aux faibles concentrations permet d'affirmer que $[\text{AH}] \ll k'_{-2} / k'_3$. L'équation (II.13) se simplifie donc de la manière suivante (II.18) :

$$k_{app} = k_i + K_1 \left[K_2 \left(k''_3 [\text{H}_2\text{O}]_i + k'''_3 [\text{CO}_2] \right) + K'_2 k'_3 [\text{H}_2\text{O}]_i \right] [\text{AH}] + K_1 K_2 k_3 [\text{AH}]^2 \quad \text{II.18}$$

La détermination de k_i se fait en l'absence d'acide ajouté et à pour valeur 8, 8, 11 et 17 $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ respectivement pour l'eau résiduelle, puis 0,02, 0,05 et 0,1 M d'eau ajoutée.

A partir des données expérimentales, il est possible de déterminer $K_1 \left[K_2 \left(k''_3 [\text{H}_2\text{O}]_i + k'''_3 [\text{CO}_2] \right) + K'_2 k'_3 [\text{H}_2\text{O}]_i \right] \approx 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$ grâce à l'ajustement de l'ordre 1 pour les faibles concentrations en trifluoroéthanol (ligne rouge figure II.20) aux données expérimentales, via l'équation (II.19) :

$$k_{app} = k_i + K_1 \left[K_2 \left(k''_3 [\text{H}_2\text{O}]_i + k'''_3 [\text{CO}_2] \right) + K'_2 k'_3 [\text{H}_2\text{O}]_i \right] [\text{AH}] \quad \text{II.19}$$

L'ordre deux aux hautes concentrations permet d'obtenir la valeur de $K_1 K_2 k_3 = 8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-3} \text{s}^{-1}$ via l'ajustement des données expérimentales (ligne bleue de la figure II.20) avec l'équation (II.20) :

$$k_{app} = k_i + K_1 K_2 k_3 [\text{AH}]^2 \quad \text{II.20}$$

La ligne verte de la figure II.20 est la simulation globale des ordres réactionnels.

Le phénol

Dans le cas du phénol, acide plus fort que le trifluoroéthanol, l'ordre réactionnel passe directement de 0 à 2 sans passer par un ordre 1. Ce qui signifie que l'équation (II.13) peut être simplifiée par (II.21) pour les faibles concentrations car $k_{-2} \gg k_3 [\text{AH}]$ et $k'_{-2} \gg k'_3 [\text{AH}]$:

$$k_{app} = k_i + K_1 \left[K_2 \left(k''_3 [\text{H}_2\text{O}]_i + k'''_3 [\text{CO}_2] \right) + K'_2 [\text{H}_2\text{O}]_i k'_3 \right] [\text{AH}] + K_1 K_2 k_3 [\text{AH}]^2 \quad \text{II.21}$$

Comme aucun ordre 1 n'est expérimentalement observé (II.21), la simplification permet d'aller jusqu'à l'équation (II.22) :

$$k_{app} = k_i + K_1 K_2 k_3 [AH]^2 \quad \text{II.22}$$

où $K_1 K_2 k_3 = 8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ est obtenu grâce à l'ajustement de la ligne bleue figure II.21.

Pour les concentrations élevées en phénol, $k_{-2} \ll k_3 [AH]$ et $k'_{-2} \ll k'_3 [AH]$ alors la simplification de l'équation (II.13) est la suivante (II.23) :

$$k_{app} \approx K_1 k_2 [AH] \quad \text{II.23}$$

Les résultats expérimentaux nous permettent d'obtenir $K_1 k_2 = 4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ grâce à la simulation (ligne marron figure II.22). Ceci implique que $\frac{K_1 K_2 k_3}{K_1 k_2} = \frac{k_3}{k_{-2}} = 200 \text{ M}^{-1}$.

La simulation globale (ligne verte figure II.22) est obtenue à partir de la combinaison de II.22 et de II.23 pour obtenir II.24 :

$$k_{app} = k_i + K_1 K_2 k_3 [AH]^2 + K_1 k_2 [AH] = k_i + K_1 K_2 k_3 [AH]^2 \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_3 [AH]} \right) \quad \text{II.24}$$

Soit :

$$k_{app} = k_i + K_1 \frac{K_2 k_3}{1 + \frac{k_{-2}}{k_3 [AH]}} [AH]^2 \quad \text{II.25}$$

Les lignes vertes de la figure II.22 ont pour équation l'expression II.25.

L'acide acétique

Ce cas est identique au précédent, l'ensemble des données expérimentales peut être simulé grâce à l'équation II.25. De la même manière, un ordre 0 puis 2 caractérise les basses concentrations. Pour les hautes concentrations, un ordre 1 en accord avec l'équation II.25 s'applique aux données. Il est alors possible d'extraire $K_1 K_2 k_3 = 1,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

III.3. Mécanisme de coupure de la liaison carbone-oxygène

Le mécanisme général de la réaction peut être simplifié (schéma II.9) si la contribution majeure des acides ajoutés est seule prise en compte, les étapes impliquant l'eau résiduelle et le CO_2 étant alors négligées.

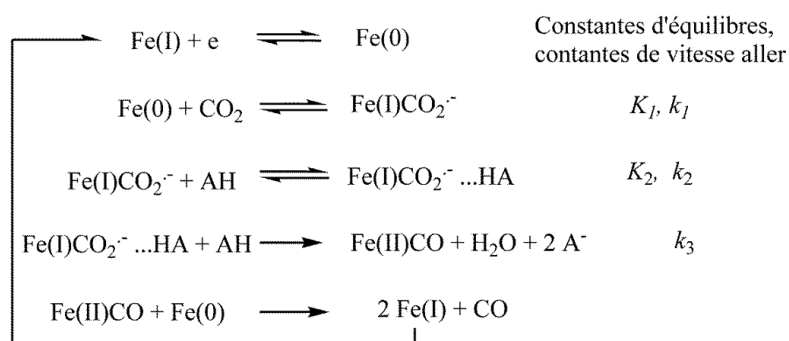


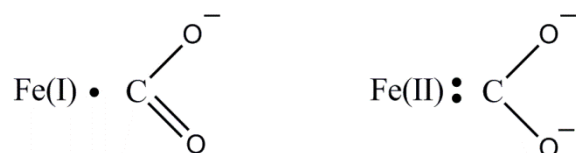
Schéma II.9. Mécanisme simplifié de la réduction du CO_2 en CO par la FeTPP.

Comme il a été précisé auparavant, l'objectif de cette étude est de déterminer le degré de concertation entre la rupture de liaison, le transfert d'électron et de proton impliqués dans l'étape de cassure d'une liaison carbone-oxygène. Dans ce mécanisme simplifié, il s'agit de l'étape caractérisée par k_3 . Il nous est possible d'obtenir des informations sur la cinétique de cette réaction lorsque l'ordre réactionnel est de 2. En effet à ce stade du mécanisme, deux molécules d'acides sont impliquées. La cinétique de cette étape est alors caractérisée par $K_1 K_2 k_3$. Les différentes valeurs obtenues expérimentalement en fonction de l'acide utilisé sont répertoriées dans le tableau II.4.

AH	pK	$K_1K_2k_3$ (M ⁻³ s ⁻¹)
H ₂ O	31,5	10 ²
TFE	24,0	8 10 ⁴
PhOH	18,8	8 10 ⁶
AcOH	13,3	1,2 10 ⁸

Tableau II.4. Constantes de vitesses de l'étape de coupure de liaison carbone-oxygène en fonction de l'acide utilisé.

Cette étape de rupture de la liaison C-O implique une deuxième molécule d'acide qui vient former une deuxième liaison hydrogène avec un des atomes d'oxygène du dioxyde de carbone. Soit cette molécule d'acide forme cette liaison hydrogène sur l'atome d'oxygène qui a déjà formé une première liaison hydrogène dans l'étape précédente, l'adduit est alors asymétrique. Soit la deuxième molécule d'acide vient former une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène non impliqué dans la première liaison hydrogène, dans ce cas l'adduit est symétrique. Ce qui correspond aux deux formes mésomères suivantes :



En raison du fait qu'une liaison carbone-oxygène va être coupée pendant le processus, l'adduit asymétrique est privilégié. La liaison carbone-oxygène qui met en jeu l'atome d'oxygène impliqué dans les deux liaisons hydrogènes est ainsi plus faible, c'est pourquoi cette liaison va se rompre.

L'évolution de $K_1K_2k_3$ en fonction du pK de l'acide utilisé est tracée dans la figure II.25.

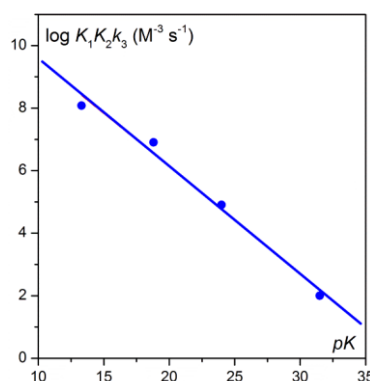


Figure II.25. Variation de la constante cinétique $K_1K_2k_3$ en fonction du pK de l'acide ajouté.

La figure II.25 représente en fait l'évolution de k_3 en fonction du pK de l'acide, soit une relation entre l'enthalpie libre d'activation et la force motrice de la réaction. En effet, K_1 la constante d'équilibre de formation de l'adduit entre la porphyrine de Fe(0) et le CO_2 , est indépendante du pK de l'acide. Il en est de même pour K_2 , la constante d'équilibre de la réaction de formation de la première liaison hydrogène, qui peut être considérée comme approximativement constante avec la force de l'acide.⁸³ La pente de -0,35, nettement inférieure à -0,5 est caractéristique d'un transfert d'électron et d'une rupture de liaison concertés, en effet il a montré qu'un coefficient de transfert de 0,35 était caractéristique d'un transfert d'électron dissociatif.^{78,45} C'est pourquoi l'étape caractérisée par la constante k_3 peut être considérée comme un **transfert d'électron intramoléculaire dissociatif**. Le schéma général cubique d'une réaction impliquant un transfert d'électron, de proton et une rupture de liaison, présenté au chapitre I (schéma I.4) peut donc se simplifier en un schéma carré (schéma II.10), puisque toutes les voies n'impliquant pas de transfert d'électron concerté avec la rupture de liaison peuvent être écartées. Reste maintenant à déterminer si ce transfert d'électron intramoléculaire dissociatif est concerté ou non avec le transfert de proton.

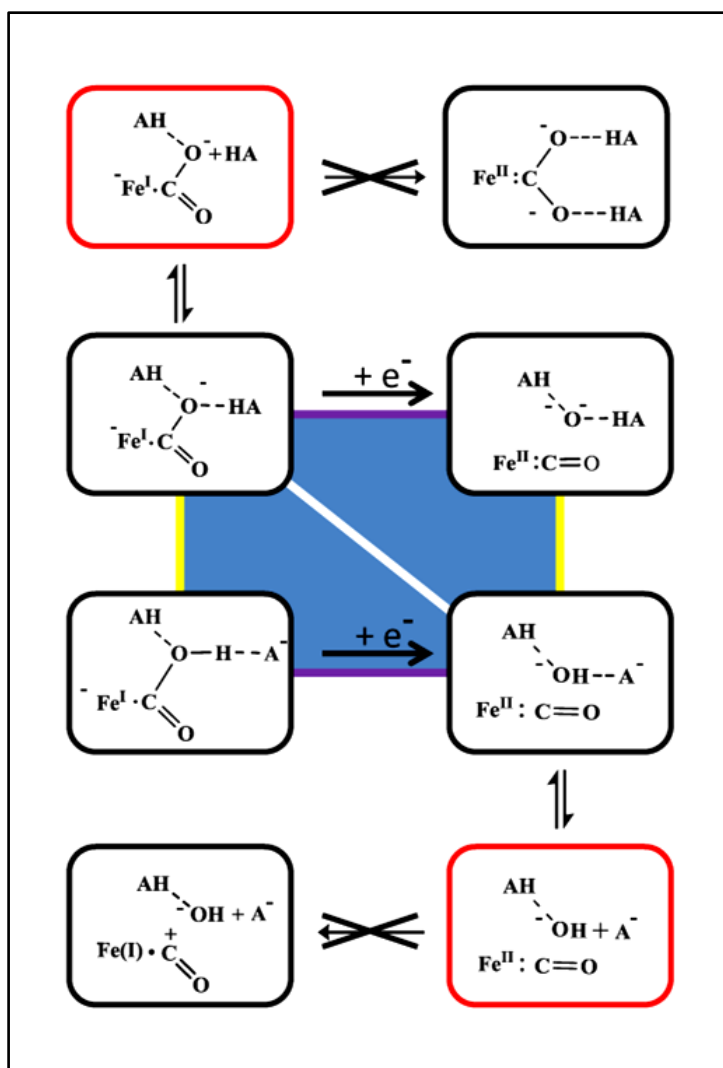


Schéma II.10. Mécanisme possible impliquant un transfert d'électron dissociatif couplé avec un transfert de proton.

Si le mécanisme suivi implique un transfert de proton suivi par le transfert d'électron dissociatif, il est possible que le transfert de proton soit irréversible et donc qu'il soit l'étape cinétiquement déterminante. Il s'agit formellement de la protonation du radical anion du CO₂ installé sur le fer de la porphyrine, c'est une base forte et sa protonation serait contrôlée par la diffusion et donc indépendante du pK de l'acide, la pente de la relation de Brønsted serait alors égale à 0. Ce transfert de proton précédant le transfert d'électron dissociatif pourrait aussi être à l'équilibre et dans ce cas k_3 est proportionnel à la concentration en acide. La pente de la relation de Brønsted est alors de 1 ou de 2 suivant le nombre de molécules d'acides (nombre de transferts de proton à l'équilibre) impliqués dans la réaction (un ou deux). La pente de 0,35 vient donc confirmer qu'il s'agit bien d'association de type liaison hydrogène et que le mécanisme impliquant de manière séquentiel un transfert de proton suivi d'un transfert

d'électron dissociatif concerté peut être écarté. L'autre possibilité de mécanisme séquentiel implique un transfert d'électron dissociatif, étape cinétiquement déterminante, suivi par un transfert de proton, elle peut être aussi écartée. En effet, cela implique le passage par un intermédiaire où un atome d'oxygène porte deux charges négatives, ce qui est difficilement envisageable. Il semble donc que la seule voie envisageable soit **le mécanisme tout concerté**. Cette voie est confirmée par les effets cinétiques isotopiques observés. Pour chaque acide l'effet cinétique isotopique est mesuré en utilisant la méthode d'analyse du pied de la vague pour déterminer la valeur de $K_1K_2k_3$ avec l'acide hydrogéné et l'acide deutéré. Pour déterminer la valeur de cette constante, il suffit de se limiter aux gammes de concentrations où l'ordre réactionnel par rapport à l'acide est de 2, soit de 0,1 M à 1 M pour le TFE, de 1 à 5 mM pour l'acide acétique et de 1 à 20 mM pour le phénol. Les données expérimentales sont données dans la figure II.26 pour le phénol. Les constantes de vitesse obtenues sont tracées en fonction de la concentration en acide sur la figure II.27.

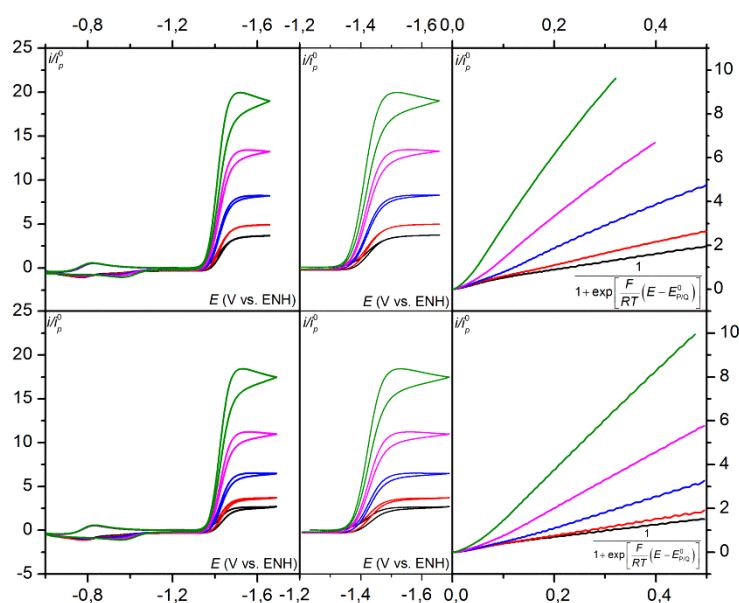


Figure II.26. . Voltammogrammes de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure en présence de CO_2 (0,23 M) et d'une concentration de phénol (partie haute) et de phénol deutéré (partie basse) de bas en haut : 1, 2, 5, 10 et 20 mM. Electrolyte support : 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ\text{C}$. Gauche : voltammogrammes démarrant avec Fe(II)TPP ; milieu : vague catalytique ; droite : analyse de « pied de vague ».

Pour les gammes de concentrations citées précédemment, les mêmes expériences sont réalisées avec le trifluoroéthanol et l'acide acétique. Ceci a permis d'extraire les constantes de vitesse apparente en fonction de la concentration en acide permettant d'extraire les valeurs de $K_1K_2k_3$ (figure II.27) :

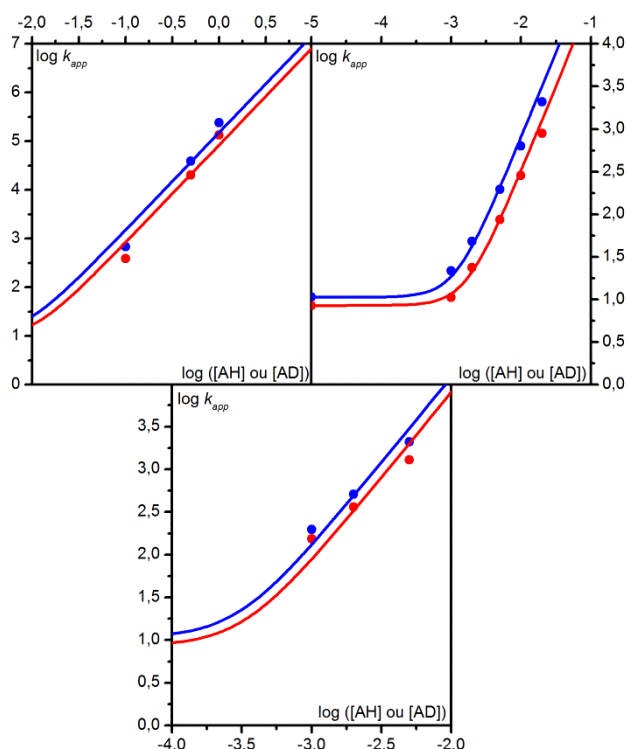


Figure II.27. Evolution de la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en acide et acide deutéré : haut gauche, trifluoroéthanol ; haut droite, phénol ; bas, acide acétique.

Concentrations en M ; k_{app} en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ligne bleue : acide ; ligne rouge : acide deutéré ; simulation des ordres deux à partir de l'équation $k_{app} = k_i + K_1 K_2 k_3 [AH]^2$.

L'expression de l'effet cinétique isotopique (KIE pour *Kinetic Isotopic Effect*) est le rapport de la constante de vitesse en présence d'acide avec la constante de vitesse en présence d'acide deutéré. Les valeurs sont résumées dans le tableau II.5.

AH	KIE
TFE	1,8
PhOH	2,5
AcOH	1,5

Tableau II.5. Effet cinétique isotopique observé pour les différents acides.

Afin d'expliquer qualitativement cet effet cinétique isotopique, il est donc possible d'adapter le modèle du transfert d'électron dissociatif concerté au transfert de proton développé au premier chapitre pour les peroxydes organiques au cas présent et de tracer les courbes d'énergies potentielles pour l'étape cinétiquement déterminante (figure II.28).

Le transfert de proton est supposé adiabatique. Cela implique quatre minimums locaux et deux états électroniques (correspondant aux deux couleurs sur la figure II.28). Le transfert d'électron a lieu à l'intersection des deux courbes, le transfert de proton se fait par effet tunnel sous la barrière formée dans l'état de transition. La constante de vitesse a la même forme que l'expression I.6 et la substitution du proton par un deutéron implique une modification du facteur pré-exponentiel en raison d'une augmentation de la barrière sous laquelle le « tunneling » doit avoir lieu. La cinétique de la réaction est donc modifiée. Cela explique que la valeur de l'effet cinétique isotopique soit supérieure à 1.

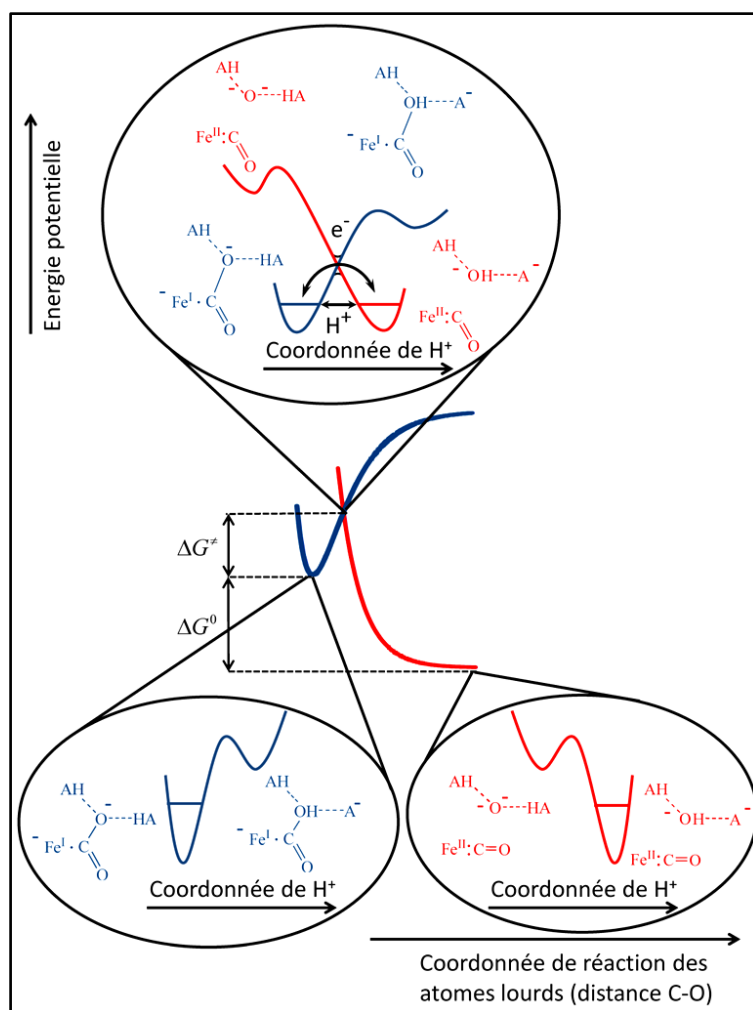


Figure II.28. Courbes d'énergies potentielles pour le transfert d'électron dissociatif concerté au transfert de proton lors de la réduction du CO_2 en CO par la Fe(0)TPP .

IV. Conclusion

L'addition d'acide de Brönsted accélère grandement la catalyse de réduction du CO₂ en CO par les porphyrines de Fe(0). Une étude systématique en présence de quatre acides de différentes forces a permis de définir le rôle de l'acide dans cette réaction. La méthode d'analyse du pied de vague s'est avérée être un outil important dans la caractérisation du mécanisme. Il s'agit là du premier exemple de l'application systématique de cette méthode à l'établissement du mécanisme d'une réaction catalytique. La méthodologie développée dans ce chapitre pourrait être utilisée comme modèle pour la caractérisation de nombreux mécanismes impliquant un transfert d'électron et une rupture de liaison assistés par un transfert de proton.

A travers une étude systématique en présence de différentes concentrations d'acides et d'eau ajoutée, il est possible d'accéder aux ordres réactionnels. Ces analyses ont permis de proposer un mécanisme de réduction du CO₂ en CO par les porphyrines de fer(0) électrogénérées (figure II.29). Il apparaît que l'étape cinétiquement déterminante de la réaction, sur laquelle il est possible d'obtenir des informations cinétiques lorsque l'ordre réactionnel en acide est de 2, implique un **transfert d'électron intramoléculaire** à partir de l'atome central de fer **concerté avec un transfert de proton et la rupture d'une liaison carbone-oxygène**. C'est la deuxième fois qu'un mécanisme impliquant un transfert d'électron, un transfert de proton et une rupture de liaison concertés est caractérisé de cette manière, le premier exemple étant la rupture d'une liaison O-O dans un peroxyde organique.⁴⁴ Il est bon d'ajouter par contre que c'est la première fois qu'un tel mécanisme est caractérisé dans un processus catalytique.

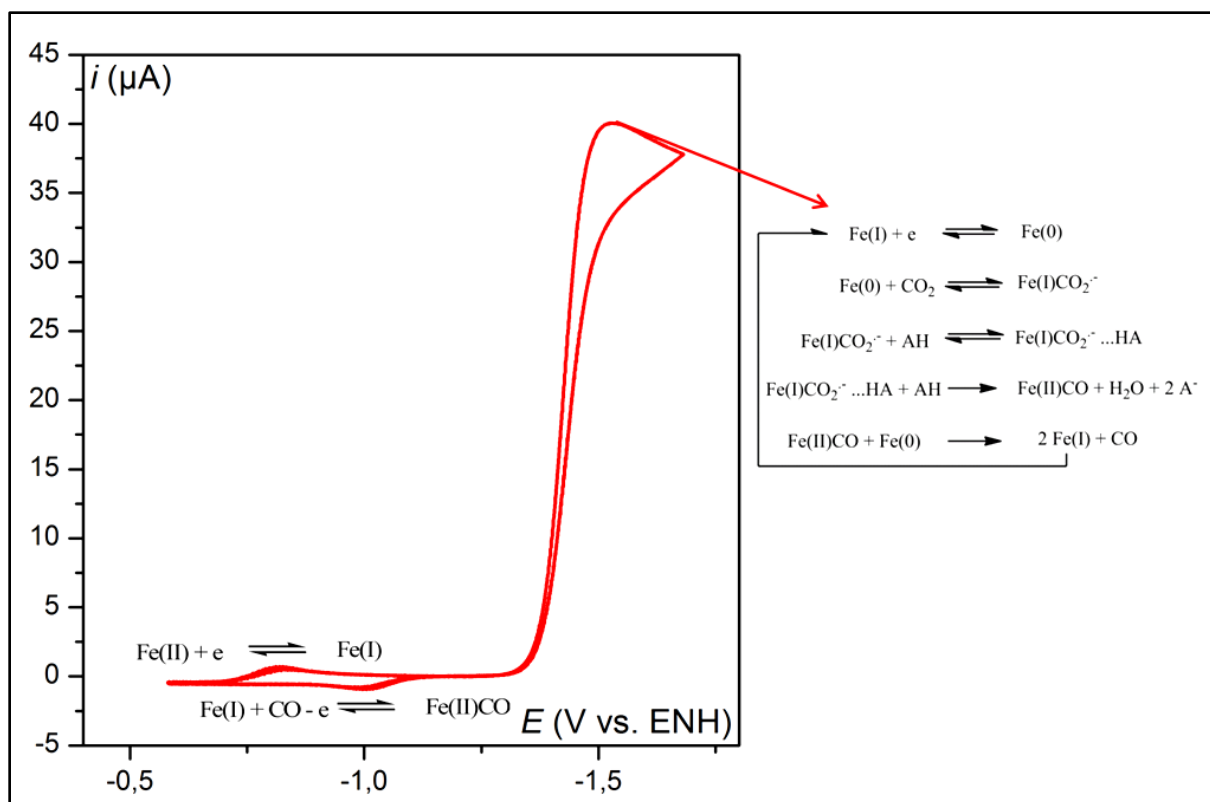


Figure II.29. Voltammogramme de la FeTPP (1 mM) sur une goutte de mercure sous CO₂ (0,23 M), phénol (200 mM), $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. Réactions impliquées dans la réaction catalytique.

Cette étude permet notamment de mettre en lumière l'importance de l'acide libre en solution. Celui-ci permet d'augmenter de manière importante la vitesse de la réaction catalytique.

Ce mécanisme de catalyse s'effectue en « un coup » car les interactions catalyseur-substrat sont assez faibles et le second transfert électronique est facile car il s'effectue après la coupure de liaison. Cependant dans certains cas, l'intermédiaire formé est stable et il est nécessaire d'injecter un second électron à celui-ci pour rompre la liaison, former le produit, régénérer le catalyseur et ainsi initier la réaction catalytique. C'est un exemple de ce type où le second transfert d'électron est plus difficile que le premier qui sera développé dans le chapitre suivant.⁵⁸

Chapitre 3 : Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison métal-carbone : illustration par la catalyse de réduction d'un dérivé halogénoalkylée par une porphyrine de cobalt

I. La liaison métal-carbone

De nombreuses réactions catalytiques nécessitent la coordination du substrat sur l'espèce catalytique (généralement un complexe de métal de transition de bas ou haut degré d'oxydation) dans une des étapes de la réaction. La fermeture du cycle catalytique se fait par la rupture de cette liaison métal-substrat, typiquement une liaison métal-oxygène ou métal-carbone.⁴⁰ La rupture d'une liaison métal-carbone est donc impliquée dans certains processus électrocatalytiques. Cette coupure de liaison permet la libération du produit de la réaction et nécessite très souvent un transfert électronique. Si l'intermédiaire formé est relativement stable, le transfert électronique nécessaire pour assister la rupture de liaison est difficile, alors celui-ci va s'effectuer de manière hétérogène à l'électrode. Il est alors possible d'obtenir des informations sur la cinétique de cette étape qui permettront d'aboutir à une proposition de mécanisme. Il est par ailleurs possible que cette étape de coupure de liaison soit assistée par la présence d'un donneur de proton qui va venir « tirer » sur la liaison à casser. Cette étape de fermeture du cycle catalytique peut donc impliquer à la fois un transfert électronique, une coupure de liaison et un transfert de proton. La thermodynamique de cette étape, sur laquelle nous allons porter notre intérêt, va donc dépendre du degré d'association (de concertation) entre ces différents événements. A nouveau, la concertation des différents événements semble potentiellement intéressante car elle permet d'éviter le passage par de nouveaux intermédiaires coûteux en énergie.

Dans ce cadre, nous allons étudier une réaction catalytique suivant un mécanisme ECEC (schéma III.1) impliquant dans son cycle une rupture de liaison métal-atome lourd, avec un second transfert électronique (potentiellement impliqué dans la rupture de la liaison) plus difficile que le premier (électrogénération de l'espèce catalytique).

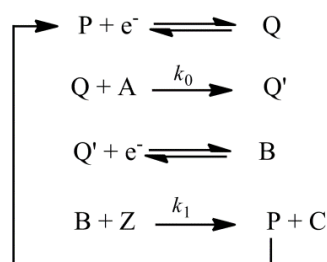


Schéma III.1. Mécanisme catalytique ECEC où le second transfert électronique a lieu à l'électrode.

Une réaction déjà étudiée antérieurement au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire semble suivre un mécanisme de ce type, il s'agit de la réduction des dérivés halogéno-alkylés par la vitamine B₁₂ (schéma III.2) et ses dérivés.^{84,85,86,87,88,89,90}

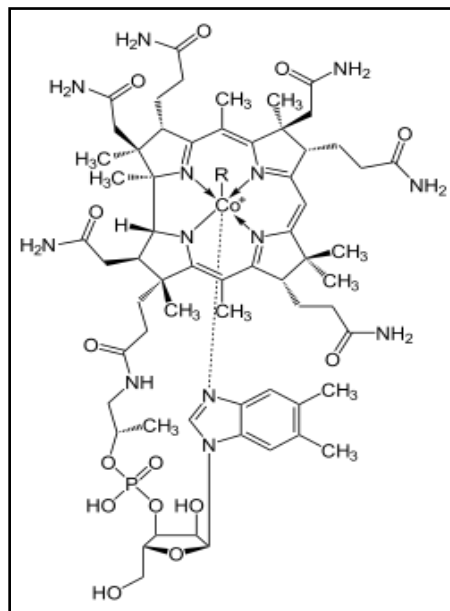


Schéma III.2. Vitamine B₁₂.

Un mécanisme (schéma III.3) a d'ailleurs été proposé pour la réduction des dérivés chloroalkylés catalysée par la cobinamide, un dérivé de la vitamine B₁₂ (vitamine B₁₂ dont le bras imidazole a été enlevé).^{86b}

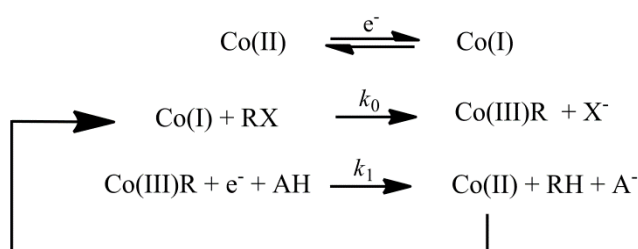


Schéma III.3. Mécanisme proposé pour la réduction des dérivés halogéno-alkylés par la cobinamide. X peut être remplacé par du chlore.

Ce mécanisme implique un premier transfert électronique permettant l'électrogénération de l'espèce active du catalyseur, puis une étape chimique consistant en l'alkylation de la cobinamide. L'étape de rupture de liaison métal-carbone a lieu après un second transfert électronique et implique aussi un transfert de proton. Elle permet de régénérer le cobalt au

degré d'oxydation II. Celui-ci sera réduit de manière homogène et le cycle va ainsi se perpétuer. L'application des modèles récemment développés doit permettre de déterminer le degré de concertation entre les différents événements impliqués dans l'étape de coupure de liaison. En raison de la proximité structurale entre le noyau porphyrinique et la corrine de la cobinamide (schéma III.4), notre intérêt s'est porté sur cette même réaction catalytique non plus catalysée par la cobinamide mais par une porphyrine de cobalt, la tétraphénylporphyrine de cobalt aussi appelée CoTPP. Il a d'ailleurs été montré qu'à l'image de la cobinamide, il est possible de coordonner différents ligands alkylés en position axiale du cobalt de la CoTPP lorsque le métal est au degré d'oxydation + I.^{91,92}

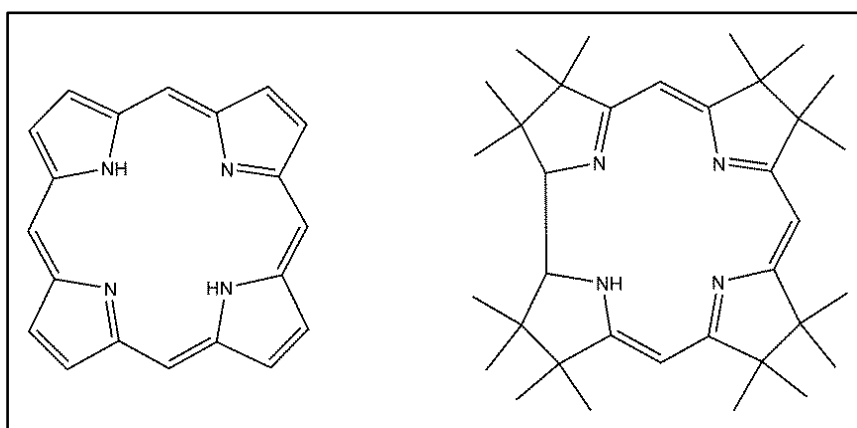


Schéma III.4. Cœur d'une porphyrine à gauche et d'une corrine à droite.

II. Etude expérimentale

II.1. Vague Co(II)/Co(I)

La CoTPP, initialement au degré d'oxydation + II en solution, donne deux vagues réversibles en réduction (figure III.1) lorsque l'on part du potentiel d'équilibre de la solution soit 0,24 V vs. ENH. Ces vagues correspondent à la réduction électrochimique du cobalt pour former le complexe porphyrinique de degré d'oxydation inférieur. Ainsi il est possible de générer électrochimiquement le complexe Co(I)TPP qui est un nucléophile et réagit en présence d'un halogénure d'alkyle comme le chloroacétonitrile.

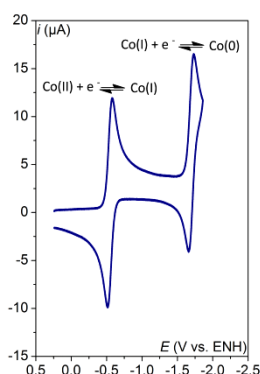


Figure III.1. Voltammogramme de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF + 0,1 M *n*-NBu₄ClO₄ sous Ar, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $T = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le potentiel standard du couple Co(II)/Co(I) est de -0,545 V vs. ENH. Grâce au courant de pic, il est possible d'estimer le coefficient de diffusion, celui-ci est égal à $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En effet le courant de pic d'une vague nernstienne monoélectronique est donné par l'équation III.1.

$$i_p = 0,446 F S C^0 \sqrt{D_{\text{cat}}} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad \text{III.1}$$

où F est la constante de Faraday, S la surface de l'électrode, C^0 la concentration initiale de l'espèce étudiée, D_{cat} le coefficient de diffusion de celle-ci, v la vitesse de balayage, R la constante de gaz parfaits et T la température.

Après ajout de chloroacétonitrile et d'un acide comme le phénol, la vague générant Co(I)TPP devient irréversible et une vague apparaît à un potentiel plus négatif. Les courants sont nettement plus importants pour cette seconde vague (figure III.2).

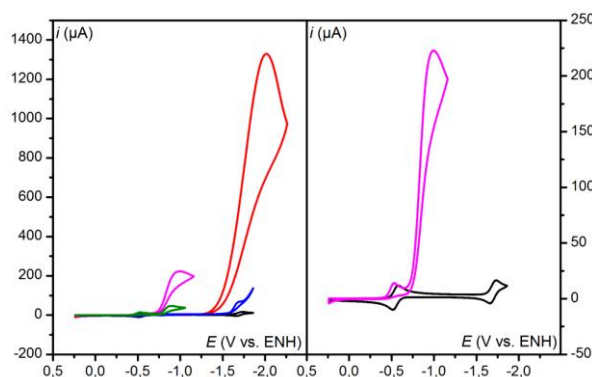


Figure III.2. Voltammogrammes sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF (noire) en présence de 0,1 M $n\text{-NBu}_4\text{ClO}_4$ sous Ar, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$; noir : CoTPP (1 mM), rouge : chloroacétonitrile seul (100 mM), bleu : CoTPP (1 mM) + acide acétique (20 mM), vert : CoTPP (1 mM) + chloroacétonitrile (20 mM), magenta : CoTPP (1 mM) + chloroacétonitrile (20 mM) + acide acétique (20 mM).

Cette seconde vague (courbe magenta, figure III.2) est une vague de catalyse de réduction du chloroacétonitrile par la CoTPP puisque cette vague n'apparaît qu'en présence de celui-ci. Cette catalyse est de plus assistée par la présence d'acide car les courants sont plus importants en présence d'un donneur de proton (courbe magenta, figure III.2). Il ne s'agit pas de la réduction directe du chloroacétonitrile, celle-ci s'effectue à des potentiels plus négatifs (courbe rouge, figure III.2), le potentiel de pic de cette réduction est autour de -2 V vs ENH. La réduction directe de l'acide s'effectue à des potentiels très négatifs et la catalyse de réduction de l'acide par la CoTPP s'effectue avec la formation d'un hydrure lors de l'électrogénération de Co(0)TPP dont le potentiel standard est de -1,695 V vs. ENH (courbe bleu, figure III.2).

La première vague, qui correspond à l'alkylation de la porphyrine de Co(I) permet de former le substrat Co(III)R de façon quantitative ($R = \text{CH}_2\text{CN}$). Une analyse de cette première vague permet de déterminer qu'un mécanisme EC est en jeu. En effet, pour commencer cette vague devient irréversible, ce qui traduit la présence d'une étape chimique après l'étape électrochimique. L'étape chimique n'est autre que l'alkylation de la Co(I)TPP par le chloroacétonitrile qui peut être assimilée à une simple substitution nucléophile 1 (S_N1). Ce mécanisme EC se manifeste aussi par le décalage vers les potentiels positifs du potentiel de

pic avec l'augmentation de la concentration en substrat (figure III.3).^{78,93} Cela se traduit par l'équation III.2.

$$E_p = E_{Co(II)/Co(I)}^0 - 0,78 \frac{RT}{F} + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log \left(\frac{RT k_0 [RX]}{F \nu} \right) \quad \text{III.2}$$

La réaction impliquée dans ce mécanisme est de pseudo premier ordre, en effet la pente est de 28 mV par unité de log (figure III.4) et est précédée d'un transfert électronique rapide. Il est possible de déterminer la valeur de k_0 par transformation l'équation III.2 de la manière suivante (équation III.3) :

$$k_0 = \exp \left(\frac{2F}{RT} \left(E_p - E_{Co(II)/Co(I)}^0 + 0,78 \frac{RT}{F} - \frac{RT}{F} \ln(10) \log \frac{RT [RX]}{F \nu} \right) \right) \quad \text{III.3}$$

La valeur de k_0 est de $1,9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

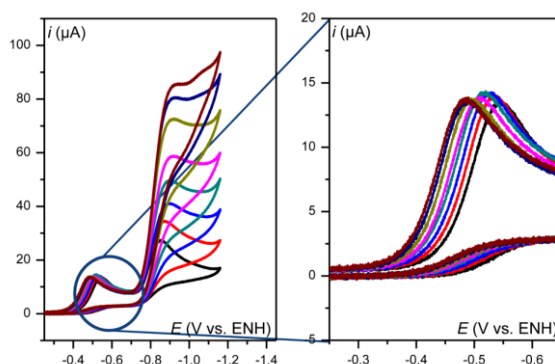


Figure III.3. Voltammogramme cyclique de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF + 0,1 M *n*-NBu₄ClO₄ + ajout croissant de chloroacétonitrile. Concentration en chloroacétonitrile (mM) : 1 (noir), 2 (rouge), 5 (bleu), 10 (cyan), 20 (rose), 50 (vert clair), 100 (violet), 200 (marron). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ et $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Afin de confirmer cette valeur de k_0 , il est possible de tracer E_p en fonction du logarithme décimal de la concentration en substrat et d'en déduire la valeur de k_0 grâce à l'ordonnée à l'origine de cette droite. Grâce à la valeur de k_0 obtenue, il est possible de vérifier si les potentiels de pics obtenus expérimentalement sont en accord avec ceux obtenus grâce à l'équation de E_p obtenus avec l'équation III.2 (figure III.4). L'analyse de la première vague a

donc permis d'identifier le mécanisme EC mis en jeu et de déterminer la constante de vitesse associée à cette étape. Il est maintenant possible d'étudier la vague catalytique de réduction de RCl par la CoTPP, que l'on observe à un potentiel plus négatif.

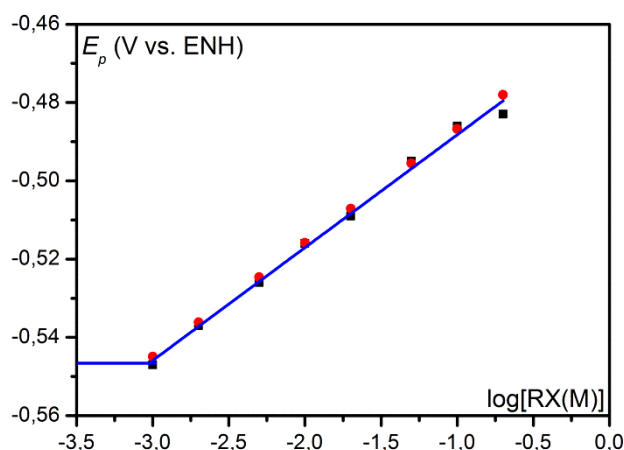


Figure III.4. Variation du potentiel de pic de la première vague en fonction de la concentration en chloroacétonitrile. Carrés noirs : valeurs expérimentales ; ronds rouges : valeurs obtenues avec l'équation III.2.

Dans la figure III.3, le courant catalytique augmente avec la concentration en chloroacétonitrile, même sans acide. La première hypothèse est d'attribuer cette catalyse à la dissociation hétérolytique spontanée de Co(II)R en Co(II) et R⁻ avec une constante de vitesse k_{diss} . Le schéma du mécanisme mis en jeu est alors le suivant (schéma III.5).

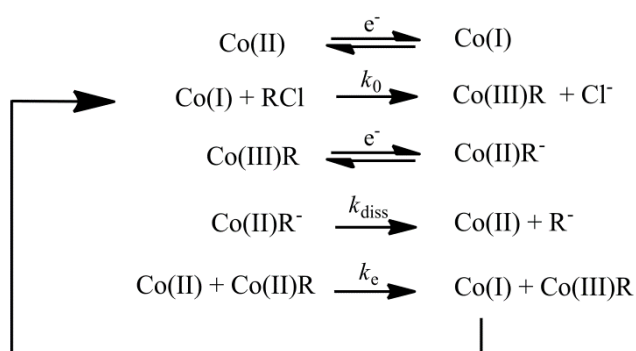


Schéma III.5. Mécanisme réactionnel impliquant une dissociation spontanée de Co(II)R⁻.

Dans le cadre de ce mécanisme, l'étape de dissociation de Co(II)R⁻ est considérée comme irréversible, car le Co(II) produit est réduit rapidement à l'électrode pour former Co(I) ou de manière homogène par Co(II)R⁻ avec une constante de vitesse $k_e = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, limitée par la

diffusion. Deux paramètres restent à ajuster pour permettre de simuler le mécanisme, $E_{\text{Co(III)R/Co(II)R}}^0$ et k_{diss} . Après ajustement, les valeurs pour ces deux paramètres sont $E_{\text{Co(III)R/Co(II)R}}^0 = -0,82 \text{ V vs. ENH}$ et $k_{\text{diss}} = 10 \text{ s}^{-1}$. La constante de vitesse de dissociation étant très faible, la consommation du substrat RCl est très faible voir négligeable, excepté pour les faibles concentrations. Les vagues simulées sont donc obtenues en régime stationnaire et des plateaux sont atteints, expérimentalement les vagues ont une forme de pic. Le mécanisme proposé est donc erroné. Une autre hypothèse consiste à supposer que la dissociation de Co(II)R est assistée par des traces acides présentes dans le solvant, alors la consommation du co-substrat, l'acide, est non négligeable dans la couche de diffusion. Dans ce cas, les vagues attendues auront bien une forme de pic comme dans l'exemple décrit au chapitre précédent (figure II.6). Cet effet reste assez faible et les simulations obtenues après détermination du mécanisme dans la suite de ce chapitre ont permis d'estimer la concentration de cet acide résiduel à 1 ou 2 mM. Acide résiduel qui sera considéré comme négligeable dans la suite car les quantités d'acides ajoutées sont nettement plus importantes.

II.2. Vague catalytique

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que l'ajout d'acide joue un rôle important dans l'étape de coupure de liaison cobalt-carbone. Pour comprendre ce rôle et obtenir des informations sur la cinétique de la réaction en fonction de la force motrice de la réaction, et ainsi proposer un mécanisme pour le processus, il est nécessaire d'étudier le comportement de la vague catalytique en présence de différentes concentrations en acides de Brönsted de différentes forces. Dans ce cadre, le comportement de la vague catalytique est étudié à différentes concentrations d'eau (figure III.5A), de phénol (figure III.5B,C) et d'acide acétique (figure III.5D). Le pK de ces différents acides est donné dans le tableau III.1.⁷⁶

acide	pK dans le DMF
eau	31,5
phénol	18,8
acide acétique	13,3

Tableau III.1. pK de différents acides dans le diméthylformamide.

Sauf dans le cas de l'eau, une augmentation significative du courant catalytique est observable lors de l'ajout progressif d'acide. L'eau est donc un acide trop faible pour permettre une augmentation substantielle de la constante de vitesse de la réaction. Dans le cas du phénol et de l'acide acétique, le courant catalytique augmente avec la concentration de l'acide jusqu'à saturer à une certaine valeur. Ce courant maximal est, à première vue, lié à la concentration en chloroacétonitrile, puisque pour une même concentration de celui-ci, quelque soit l'acide utilisé, le courant maximal atteint la même valeur. Ces premières observations et une analyse précise des résultats expérimentaux vont nous permettre de proposer un mécanisme pour la réaction. L'analyse des différents chemins réactionnels possibles et plus précisément leur adéquation avec les résultats expérimentaux, va nous permettre de définir le degré de concertation entre les différents événements impliqués dans cette étape de coupure de liaison.

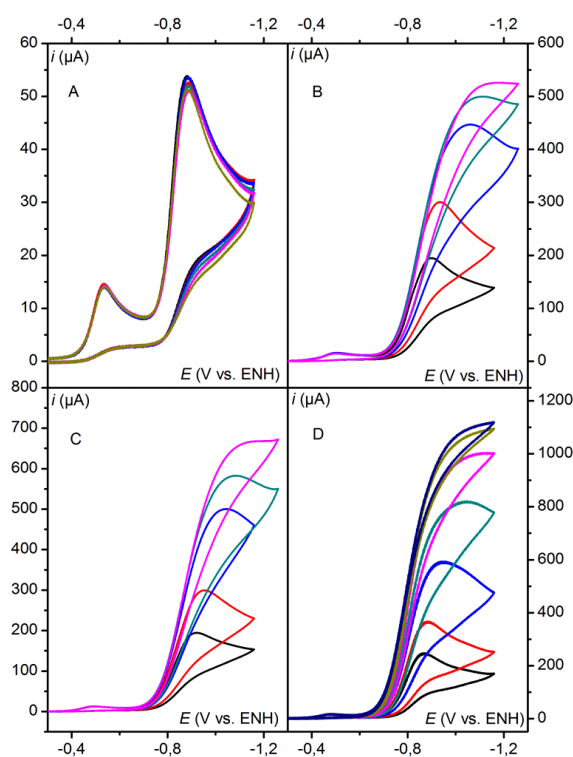


Figure III.5. Voltamétrie cyclique de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF + 0,1 M $n\text{-NBu}_4\text{ClO}_4$ en présence de chloroacétonitrile et ajout croissant d'acide.

A : chloroacétonitrile (20 mM), ajout d'eau ; **B** : chloroacétonitrile (50 mM), ajout de phénol ; **C** : chloroacétonitrile (100 mM), ajout croissant de phénol ; **D** : chloroacétonitrile (200 mM), ajout croissant d'acide acétique. Concentration en acide (mM) : 10 (noir), 20 (rouge), 50 (bleu), 100 (cyan), 200 (rose), 500 (vert clair), 1000 (bleu foncé). Vitesse de balayage : $0,1 \text{ V s}^{-1}$. $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

III. Etude mécanistique

Un mécanisme a été proposé antérieurement pour la catalyse de réduction du chloroacétonitrile par la cobinamide, un dérivé de la vitamine B₁₂ (schéma III.6).

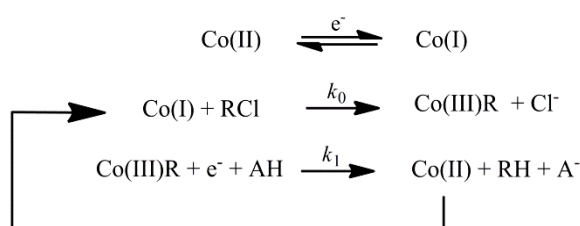


Schéma III.6. Mécanisme proposé pour la catalyse de réduction du chloroacétonitrile par la cobinamide.

Après la formation de Co(III)R, une coupure réductrice de la liaison cobalt-carbone entre en jeu ainsi qu'une protonation. C'est deux étapes permettent la fermeture du cycle catalytique par la régénération de l'espèce initiale Co(II). L'objectif de cette partie va donc être de mettre à jour le degré de concertation entre ces trois événements, c'est-à-dire le transfert électronique, la rupture de liaison et la protonation. Ces trois étapes élémentaires peuvent en effet être associées de différentes manières, toutes résumées sur le cube du schéma III.2 où chacun des intermédiaires possibles est représenté à un sommet. Il s'agit d'une adaptation du schéma général présenté au chapitre I (schéma I.4.) à ce processus catalytique.⁴³

Certains des intermédiaires présentés dans le schéma III.7 peuvent être écartés car on peut raisonnablement estimer qu'ils sont trop hauts en énergie, ceci est notamment le cas de $^+\text{Co(III)} + \text{RH} + \text{A}^-$. Pour obtenir cet intermédiaire, il est nécessaire que Co(III)-R se dissocie hétérolytiquement de manière spontanée, ceci n'est pas le cas car Co(III)-R est stable. Il en va de même pour $\text{Co(III)-RH}^+ + \text{A}^-$ puisque Co(III)-R, en raison de sa structure, peut difficilement être protonné. En ce qui concerne $\text{Co(II)-RH} + \text{A}^-$, nous pouvons représenter les électrons et la charge négative dans le cycle porphyrinique et CH₂CN selon les structures ci-dessous pour Co(II)-R⁻ (schéma III.8).

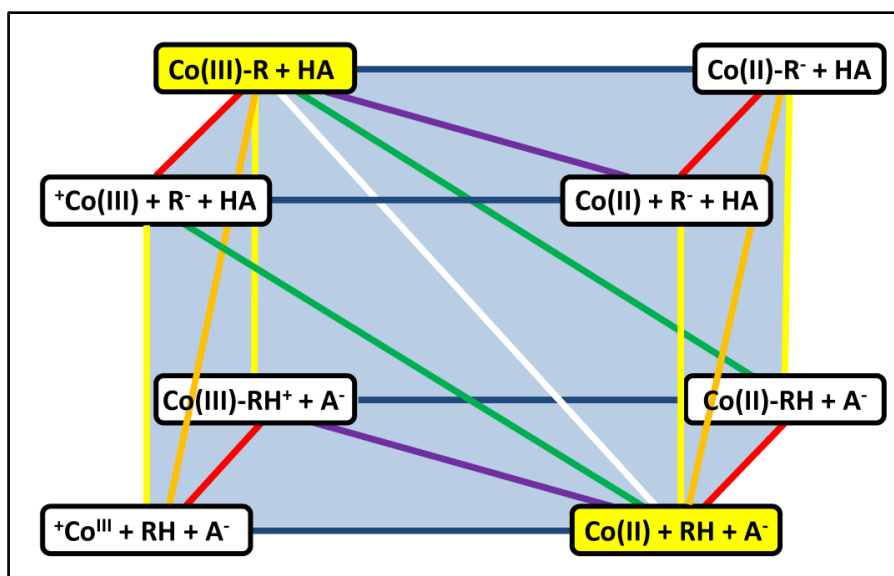


Schéma III.7. Schéma général représentant tous les chemins réactionnels possibles.

Bleu : transfert d'électron ; jaune : transfert de proton ; rouge : rupture de liaison ; vert : transfert d'électron et de proton concertés ; violet : transfert d'électron et rupture de liaison concertés ; orange : rupture de liaison et transfert de proton concertés ; blanc : réaction entièrement concertée.

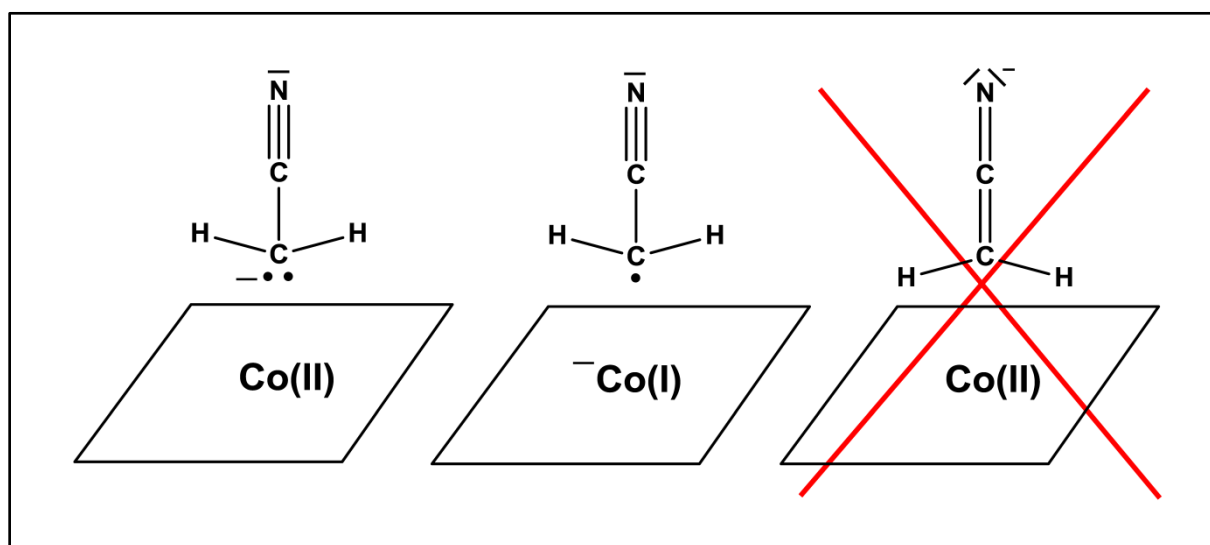


Schéma III.8. Possibilités de délocalisation de la charge négative sur l'intermédiaire Co(II)-R^- .

Pour que CH_2CN puisse se protonner, il est nécessaire que la charge négative soit délocalisée sur l'atome d'azote et dans ce cas la liaison cobalt carbone n'existe plus. C'est pourquoi Co(II)-RH n'est pas un intermédiaire viable entre $\text{Co(II)-R}^- + \text{HA}$ et $\text{Co(II)} + \text{RH} + \text{A}^-$. Pour finir, l'intermédiaire $^+\text{Co(III)-RH} + \text{A}^-$ est aussi à écarter car le degré d'oxydation du cobalt est supérieur à celui du cobalt en début de cycle catalytique or le potentiel standard du couple $^+\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$ est avancé d'environ 0,35 V par rapport à la vague catalytique. Ces différentes considérations permettent de simplifier le schéma III.7 pour obtenir le schéma III.9.

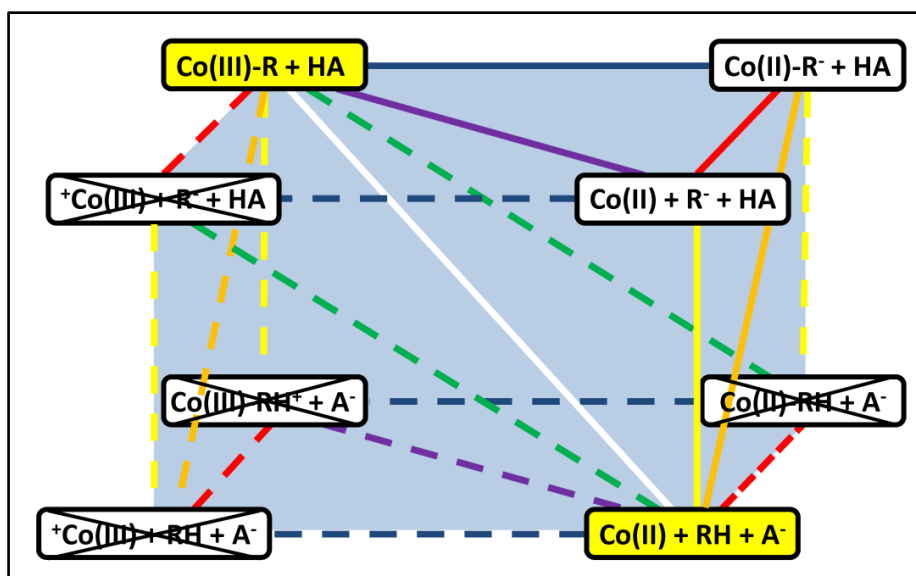


Schéma III.9. Mécanismes possibles, simplification du schéma général.

Cette simplification montre que seules 4 voies sont possibles ; ainsi, à partir du schéma en trois dimensions, il est possible d'obtenir un schéma en deux dimensions (schéma III.10). Le mécanisme peut donc être séquentiel, les trois étapes élémentaires ont alors lieu les unes à la suite des autres (voie noire). Certaines de ces étapes peuvent être concertées, c'est le cas des voies en bleu et vert qui le sont partiellement. La dernière possibilité est le mécanisme entièrement concerté (voie rouge), dans ce cas les trois étapes élémentaires ne font plus qu'une.

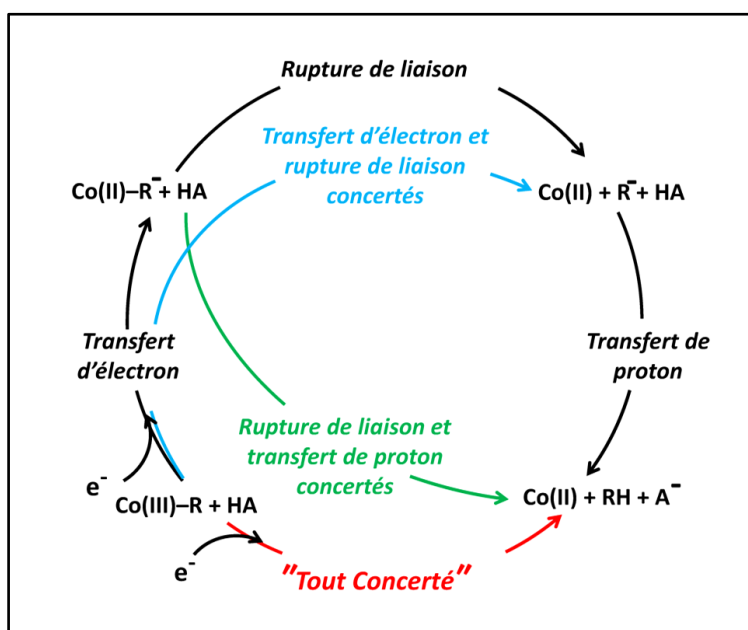


Schéma III.10. Mécanismes possibles pour la rupture de la liaison métal-carbone assistée par un transfert d'électron et un transfert de proton.

Une analyse des résultats expérimentaux et la simulation des différents mécanismes possibles confrontée aux observations expérimentales vont nous permettre d'identifier le mécanisme mis en jeu.

III.1. Le mécanisme séquentiel

Il est nécessaire d'envisager le mécanisme séquentiel (voie noire sur le schéma III.10) en présence et en absence d'acide, afin de bien identifier le rôle de ce dernier dans la réaction catalytique. (schéma III.11). Le mécanisme séquentiel envisagé implique que chacun des différents événements ait lieu l'un à la suite de l'autre. C'est pourquoi une étape correspond au transfert d'un électron à Co(III)R , une autre à la coupure hétérolytique de la liaison cobalt-carbone et enfin la dernière étape de protonation. Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cadre de l'étude de la réduction du CO_2 catalysée par la FeTPP (chapitre II), la catalyse est considérée comme assez lente pour que l'espèce Co(II) formée suite à la coupe de l'intermédiaire soit formée loin de l'électrode et qu'elle soit ainsi réduite de manière homogène par Co(II)R . De plus ce transfert électronique est facile puisque le potentiel standard du couple Co(II)/Co(I) est plus positif que le potentiel du couple Co(II)R/Co(II)R^- .

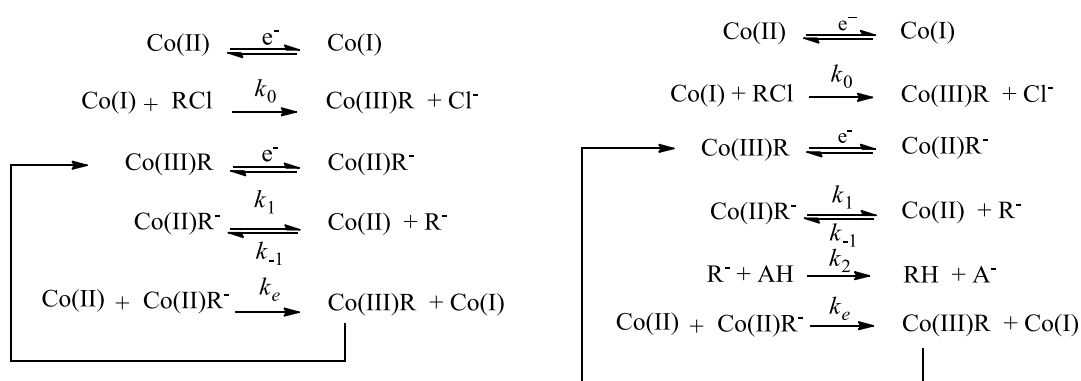


Schéma III.11. Mécanisme séquentiel, sans acide à gauche et en présence d'acide à droite.

Afin d'étudier la cinétique du processus, on effectue l'approximation de l'état quasi-stationnaire sur Co(II) dans le cas où il n'y a pas d'acide. Ceci nous permet d'obtenir l'équation III.4 :

$$\frac{d[\text{Co(II)}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{Co(II)R}^-] - k_{-1} [\text{Co(II)}][\text{R}^-] - k_e [\text{Co(II)}][\text{Co(II)R}^-] \quad \text{III.4}$$

Lorsque $[\text{Co(II)}]$ est extrait de III.4 pour obtenir III.5, il est alors possible de combiner cette relation avec l'expression de la vitesse de la réaction (III.6) pour obtenir une expression de la vitesse de la réaction en fonction des différentes constantes de vitesse (III.7).

$$[\text{Co(II)}] = \frac{k_1 [\text{Co(II)R}^-]}{k_{-1} [\text{R}^-] + k_e [\text{Co(II)R}^-]} \quad \text{III.5}$$

$$v = \frac{d[\text{Co(I)}]}{dt} = k_e [\text{Co(II)}] [\text{Co(II)R}^-] \quad \text{III.6}$$

$$v = \frac{d[\text{Co(I)}]}{dt} = k_1 [\text{Co(II)R}^-] \left(\frac{k_e [\text{Co(II)R}^-]}{k_{-1} [\text{R}^-] + k_e [\text{Co(II)R}^-]} \right) \quad \text{III.7}$$

Il est raisonnable de considérer que $k_{-1} [\text{R}^-] \ll k_e [\text{Co(II)R}^-]$, ceci implique donc que $v \approx k_1 [\text{Co(II)R}^-]$ et que l'étape de rupture de liaison est l'étape cinétiquement déterminante. En présence d'acide, l'approximation de l'état quasi-stationnaire s'effectue sur R^- et conduit à l'expression III.8 :

$$\frac{d[\text{R}^-]}{dt} = 0 = k_1 [\text{Co(II)R}] - k_{-1} [\text{Co(II)}] [\text{R}^-] - k_2 [\text{R}^-] [\text{AH}] \quad \text{III.8}$$

L'approximation de l'état quasi stationnaire sur Co(II) (III.4) permet d'affirmer que $k_e [\text{Co(II)}] [\text{Co(II)R}^-] = k_1 [\text{Co(II)R}^-] - k_{-1} [\text{Co(II)}] [\text{R}^-]$ et donc en combinant avec la relation III.8 :

$$k_2 [\text{R}^-] [\text{AH}] = k_e [\text{Co(II)}] [\text{Co(II)R}^-] \quad \text{III.9}$$

Il est alors possible de modifier III.8 pour obtenir III.10 :

$$k_1 [\text{Co(II)R}^-] - k_{-1} [\text{Co(II)}] [\text{R}^-] - k_e [\text{Co(II)}] [\text{Co(II)R}^-] = 0 \quad \text{III.10}$$

En multipliant III.10 par $\frac{1}{k_{-1}[\text{Co(II)}]}$ (III.11) puis par $-\text{[R}^-]$ (III.12), on obtient :

$$\frac{k_1[\text{Co(II)R}^-]}{k_{-1}[\text{Co(II)}]} - \text{[R}^-] - \frac{k_e[\text{Co(II)R}^-]}{k_{-1}} = 0 \quad \text{III.11}$$

$$\text{[R}^-]^2 - \frac{k_1[\text{Co(II)R}^-]\text{[R}^-]}{k_{-1}[\text{Co(II)}]} + \frac{k_e[\text{Co(II)R}^-]\text{[R}^-]}{k_{-1}} = 0 \quad \text{III.12}$$

En remplaçant dans III.12 $[\text{Co(II)}]$ par $\frac{k_2[\text{R}^-][\text{AH}]}{k_e[\text{Co(II)R}^-]}$ (III.9), on obtient alors après simplification une équation du second degré (III.13) :

$$\text{[R}^-]^2 + \frac{k_e[\text{Co(II)R}^-]\text{[R}^-]}{k_{-1}} - \frac{k_1k_e[\text{Co(II)R}^-]^2}{k_{-1}k_2[\text{AH}]} = 0 \quad \text{III.13}$$

Cette équation (III.13) a deux solutions, la racine positive de cette équation (III.14) permet d'obtenir une expression de la concentration en $\text{[R}^-]$ en fonction des différentes constantes de vitesses impliquées dans le mécanisme :

$$\text{[R}^-] = \frac{-\frac{k_e[\text{Co(II)R}^-]}{k_{-1}} + \sqrt{\left(\frac{k_e[\text{Co(II)R}^-]}{k_{-1}}\right)^2 + 4\frac{k_1k_e[\text{Co(II)R}^-]^2}{k_{-1}k_2[\text{AH}]}}}{2} \quad \text{III.14}$$

En factorisant par $\frac{k_e[\text{Co(II)R}^-]}{k_{-1}}$, un réarrangement de l'expression de $\text{[R}^-]$ est obtenu (III.15) :

$$[R^-] = \left(\frac{k_e [Co(II)R^-]}{k_{-1}} \right)^{-1 + \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{k_{-1}}{k_e} \right)^4 \frac{k_1}{k_2 [AH]}}}{2}} \quad \text{III.15}$$

Une étude des conditions aux limites va nous permettre d'obtenir une expression de la vitesse simplifiée. Elle n'est pas nécessaire pour $[AH]$ tendant vers 0 car elle a été réalisée précédemment. Cependant lorsque $[AH]$ est grand il est possible de simplifier l'expression III.15 pour obtenir III.16 :

$$[R^-] \simeq \frac{k_1 [Co(II)R^-]}{k_2 [AH]} \quad \text{III.16}$$

L'expression de la vitesse devient alors la suivante (III.17) :

$$v = \frac{d[Co(I)]}{dt} = k_1 [Co(II)R^-] \left(\frac{1}{\frac{k_{-1}}{k_e} \frac{k_1}{k_2 [AH]} + 1} \right) \quad \text{III.17}$$

Pour $[AH]$ grand, la vitesse s'exprime donc simplement (III.18) :

$$v \simeq k_1 [Co(II)R^-] \quad \text{III.18}$$

Comme lorsqu'il n'y a pas d'acide, l'étape cinétiquement déterminante est la rupture de liaison. Si dans notre cas la rupture de liaison est cinétiquement déterminante, alors expérimentalement lorsque de l'acide est ajouté, la vague catalytique ne devrait pas être impactée. Or comme il a été montré précédemment la hauteur de la vague augmente avec la concentration en acide, tout du moins pour les faibles concentrations puisque le courant plafonne pour les concentrations importantes en acide. Il est donc possible de conclure que le mécanisme mis en jeu dans la catalyse de réduction des dérivés chloroalkylés par la CoTPP n'est pas séquentiel.

III.2. Mécanisme incluant un transfert d'électron et une coupure de liaison concertés suivi d'un transfert de proton

Il est possible que le mécanisme soit partiellement concerté. Dans le mécanisme présenté ci-dessous, le transfert d'électron et la rupture de liaison sont concertés et suivis par un transfert de proton (voie bleue sur le schéma III.10). Le mécanisme est aussi envisagé dans une version avec et sans acide. Co(II) formée à l'électrode est immédiatement réduite à celle-ci dans le cadre de ce mécanisme, c'est pourquoi aucun transfert d'électron homogène n'est envisagé dans ce mécanisme (schéma III.12).

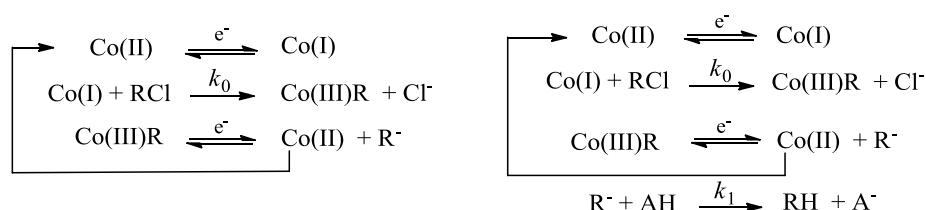


Schéma III.12. Mécanisme impliquant un transfert d'électron et une rupture de liaison concertés, suivi du transfert de proton (sans acide à gauche et en présence d'acide à droite).

Dans le cadre du mécanisme envisagé ci-dessus, la présence d'un acide n'est pas nécessaire pour qu'il y ait de la catalyse de réduction du chloroacétonitrile, puisque l'on constate sur le schéma III.12 que le cycle catalytique est bouclé même sans acide. L'étape cinétiquement déterminante est alors le transfert d'électron concerté avec la rupture de liaison. L'ajout d'acide ne doit donc avoir aucun impact sur les résultats expérimentaux. Cependant expérimentalement, le courant catalytique augmente avec la concentration en acide. Le mécanisme incluant un transfert d'électron et une rupture de liaison concertés peut donc être exclu.

III.3. Mécanisme « tout concerté » où le transfert d'électron, la rupture de liaison et le transfert de proton sont concertés

Dans le mécanisme décrit ci-dessous (schéma III.13), les trois étapes élémentaires ont lieu simultanément (voie rouge sur le schéma III.10). L'étape cinétiquement déterminante est donc

ce transfert d'électron concerté avec le transfert de proton et la rupture de liaison. L'ajout d'acide aura forcément une influence sur les réponses expérimentales puisque le transfert de proton est impliqué dans l'étape régissant la cinétique de la réaction. Il est nécessaire, afin de vérifier si ce mécanisme tout concerté est mis en jeu, de simuler les voltammogrammes. L'expression du courant dans le cadre du mécanisme envisagé est donnée par l'expression III.19.

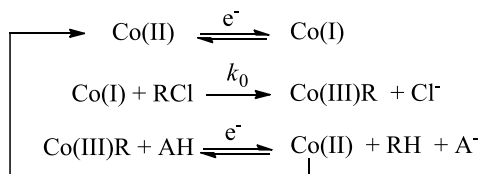


Schéma III.13. Mécanisme impliquant un transfert d'électron, une rupture de liaison et un transfert de proton concertés.

$$i = \frac{2FSC_{\text{CoTPP}}\sqrt{D_{\text{cat}}}}{\frac{1}{\sqrt{k_0}[\text{RCl}]} \left[1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Co(II)/Co(I)}}^0)\right] \right] + \frac{\sqrt{D_{\text{Co(III)R}}}}{k_s[\text{AH}]} \exp\left[\frac{F}{2RT}(E - E_{\text{Co(III)R+AH/RH+Co(II)}}^0)\right]} \quad \text{III.19}$$

où F est la constante de Faraday, S la surface de l'électrode, R la constante des gaz parfait, T la température, C_{CoTPP} et D_{cat} la concentration et le coefficient de diffusion de la CoTPP, $D_{\text{Co(III)R}}$ le coefficient de diffusion de Co(III)R, E le potentiel d'électrode, $E_{\text{X/Y}}^0$ le potentiel standard du couple X/Y, k_0 la constante de vitesse de la réaction d'alkylation de la porphyrine et k_s la constante de vitesse standard du transfert électronique au niveau de la vague catalytique.

Cette équation est obtenue en supposant que le substrat, le chloroacétonitrile, n'est pas consommé, c'est pourquoi expérimentalement nous nous plaçons dans des conditions où la concentration en chloroacétonitrile est élevée. Au niveau de la deuxième vague, il est supposé que $\exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Co(II)/Co(I)}}^0)\right] \rightarrow 0$ car le potentiel est alors largement plus négatif que le potentiel standard du couple Co(II)/Co(I), cela permet de simplifier l'équation (voir annexe 2) et donc de simuler la voltamétrie cyclique pour une valeur donnée de $k_0[\text{RCl}]$ (valeur de k_0 déterminée expérimentalement et une concentration de RCl de 100 mM), et des

concentrations différentes en acide dont la consommation est prise en compte dans les simulations (figure III.6). La cinétique de transfert d'électron dans le cadre de ce mécanisme régit la cinétique globale de la réaction. L'ajout d'acide, impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante, a forcément un impact sur la voltamétrie cyclique puisque la réaction devient plus aisée. Un décalage significatif du pied de la vague catalytique vers les potentiels positifs est observé avec l'ajout d'acide (figure III.6, droite). Expérimentalement ce n'est pas le cas, le mécanisme « tout concerté » peut donc être aussi écarté à son tour.

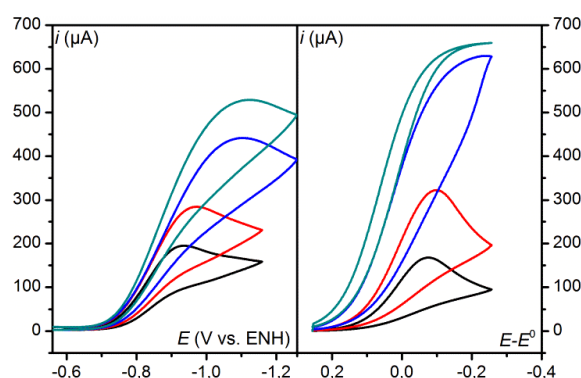


Figure III.6. Voltammogrammes de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux dans le DMF + 0,1 M de $n\text{-NBu}_4\text{ClO}_4$ en présence de chloroacétonitrile (100 mM) et ajout croissant de phénol ; gauche, résultats expérimentaux ; droite, simulation du mécanisme tout concerté. Concentration en phénol (mM) : 10 (noir), 20 (rouge), 50 (bleu), 100 (cyan). Vitesse de balayage : $0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.

III.4. Mécanisme où le transfert d'électron est suivi d'une rupture de liaison et d'un transfert de proton concerté

Les trois autres mécanismes possibles ont été écartés, on peut donc a priori en conclure que **la rupture de liaison et la protonation sont concertées** mais que **le transfert d'électron ne l'est pas** (voie verte sur le schéma III.10). Dans le cadre de ce mécanisme (schéma III.14), l'expression du courant est exprimée puis simulée dans les conditions expérimentales afin de vérifier qu'il s'agit bien du mécanisme mis en jeu.

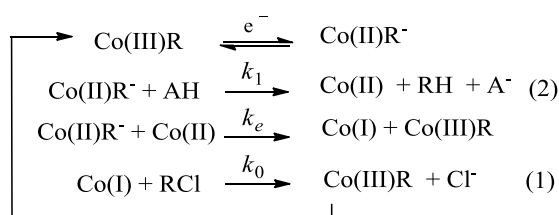


Schéma II.9. Mécanisme incluant un transfert d'électron suivi d'une rupture de liaison et d'une protonation concertées.

Avant de passer aux simulations, il est nécessaire d'étudier la cinétique de ce mécanisme. La méthode est la même que dans le cadre des autres mécanismes. L'approximation de l'état quasi-stationnaire est appliquée à Co(II) et Co(I). De plus, afin de simplifier les équations, le transfert d'électron lors de la réduction de Co(III)R est considéré comme rapide. Le substrat RCl et le co-substrat AH sont en large excès donc on peut considérer qu'ils ne sont pas consommés. Enfin, on considère que la catalyse est suffisamment rapide pour être en condition dite de « cinétique pure ». Alors l'équation de la vague de forme sigmoïdale formé par le courant devient (III.20) :

$$i = FSC_{CoTPP}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{2k_1 [AH]} \frac{2 - \frac{1}{\rho}}{\sqrt{2\rho - 1}} \frac{1}{1 + \left(\frac{2 - \frac{1}{\rho}}{\sqrt{2\rho - 1}} \right) \left(1 + \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E - E_{Co(III)R/Co(II)R^-}^0 \right) \right) \right)} \quad \text{III.20}$$

où $\rho = k_1 [AH] / k_0 [RCl]$

La vague nernstienne monoélectronique est défini par l'expression III.21 :

$$i_p^0 = 0,446 FSC_{CoTPP}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad \text{III.21}$$

Ainsi en combinant les expressions III.20 et III.21, il est possible de donner une équation du courant catalytique (III.22) :

$$\frac{i}{i_p^0} = 2,242 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \left(\frac{\sqrt{2k_1[AH]} \frac{2 - \frac{1}{\rho}}{\sqrt{2\rho} - 1}}{1 + \left(\frac{2 - \frac{1}{\rho}}{\sqrt{2\rho} - 1} \right) \left(1 + \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E - E_{Co(III)R/Co(II)R^-}^0 \right) \right) \right)} \right) \quad \text{III.22}$$

Par transformation, l'équation précédente devient :

$$\frac{i}{i_p^0} = 2,242 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \left(\frac{\sqrt{2k_1[AH]} \frac{\sqrt{2\rho} + 1}{\sqrt{2\rho} + 1 + \rho}}{1 + \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E - \left[E_{Co(III)R/Co(II)R^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{2\rho} + 1}{\sqrt{2\rho} + 1 + \rho} \right] \right) \right)} \right) \quad \text{III.23}$$

L'étude des conditions aux limites, c'est-à-dire lorsque la concentration en acide [AH] est grande ou faible, permet de tirer les conclusions suivantes. Lorsque la concentration en acide est grande alors $\rho \rightarrow \infty$ et donc l'expression III.23 devient III.24 :

$$\frac{i}{i_p^0} = 2,242 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \left(\frac{2\sqrt{k_0[RCl]} \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{F}{RT} \left(E - E_{Co(III)R/Co(II)R^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{2}{\sqrt{2\rho}} \right) \right) \right)}} \right) \quad \text{III.24}$$

Le courant de plateau de la vague catalytique théorique est alors constant en présence d'une **grande concentration d'acide** et **dépendant de [RCl]** (II.25) :

$$\frac{i_{pl}}{i_p^0} = 2,242 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \left(2\sqrt{k_0[RCl]} \right) \quad \text{III.25}$$

Le potentiel de demi-vague est lui définit de la manière suivante (II.26) :

$$E_{1/2} = E_{\text{Co(III)R}/\text{Co(II)R}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{\rho}{2}\right) \quad \text{III.26}$$

Le courant est totalement indépendant de la concentration en acide et dépend seulement de la concentration en substrat. Cette situation est observée expérimentalement, en effet à partir de certaines concentrations en acide le courant de plateau stagne. Le courant maximal obtenu varie comme attendu en fonction de la concentration en substrat. De plus, peu importe l'acide utilisé, pour une même concentration de substrat le courant maximal obtenu est identique. L'équation III.25 permet de conclure que celui-ci est proportionnel à $\sqrt{k_0[\text{RCl}]}$, et il est nécessaire pour cela d'avoir des concentrations en RCl assez importantes pour que la consommation en substrat soit effectivement négligeable. Les observations expérimentales sont donc bien en accord avec les équations décrivant les voltamogrammes.

Lorsque **la concentration en acide est petite** alors $\rho \rightarrow 0$, alors l'équation du courant (III.23) se simplifie :

$$\frac{i}{i_p^0} = 2,242 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \left(\frac{\sqrt{2k_2[\text{AH}]}}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT} \left(E - E_{\text{Co(III)R}/\text{Co(II)R}^-}^0 \right) \right)} \right) \quad \text{III.27}$$

Dans ce cas l'équation décrivant le courant de plateau devient :

$$\frac{i_{pl}}{i_p^0} = 2,242 \sqrt{\frac{RT}{Fv}} \left(\sqrt{2k_2[\text{AH}]} \right) \quad \text{III.28}$$

Il a bien une dépendance du courant de plateau avec la concentration en acide, ce qui se vérifie expérimentalement via l'augmentation du courant de pic avec l'augmentation de la concentration en acide.

Une compétition entre les étapes 1 et 2 (schéma II.9) entre en jeu. En effet lorsque la concentration en acide est faible, l'étape 2 est cinétiquement déterminante. La concentration en substrat est importante et donc l'étape 1 est rapide. Cela vient confirmer les observations

expérimentales puisque les ajouts d'acide provoquent une augmentation du courant catalytique. Lorsque la concentration acide devient importante alors l'étape jusque là cinétiquement déterminante, l'étape 2 devient alors plus rapide que l'étape 1. La cinétique globale de la réaction est alors contrôlée par l'étape de formation de l'adduit, l'étape 1. Tout cela explique la saturation observée pour le courant catalytique aux fortes concentrations en acide.

Il est nécessaire maintenant de simuler l'ensemble des voltammogrammes afin de vérifier la cohérence avec le mécanisme envisagé. Pour cela, les coefficients de diffusion utilisés sont répertoriés dans le tableau III.2.

Coefficients de diffusion	Valeur numérique en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Références
$D_{\text{TPPCoCH}_2\text{CN}} \approx D_{\text{Co(II)TPP}} = D_{\text{cat}}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Détermination au début de chapitre
$D_{\text{ClCH}_2\text{CN}}$	10^{-5}	94
$D_{\text{PhOH}} \approx D_{\text{PhO}^-} \approx D_{\text{AcOH}} \approx D_{\text{AcO}^-}$	$5 \cdot 10^{-6}$	15

Tableau III.2. Coefficients de diffusion des différentes espèces impliquées dans le mécanisme dans le DMF.

L'ajustement des différents paramètres nous amène à utiliser les valeurs suivantes $E_{\text{Co(III)R/Co(II)R}^-}^0 = -0,81 \text{ V vs. ENH}$, $k_s = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$ et $k_2^{\text{PhOH}} \approx k_2^{\text{AcOH}} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Un transfert électronique lent est considéré sur la vague $\text{Co(III)R/Co(II)R}^-$. La détermination de la constante de vitesse standard du transfert électronique k_s est difficile expérimentalement, il est nécessaire de se placer dans des conditions non catalytiques, c'est-à-dire avec la porphyrine et le substrat dans des proportions équimolaires. Pour obtenir la réversibilité de la vague et donc une valeur de k_s , il est nécessaire d'augmenter la vitesse de balayage impliquant l'utilisation d'une électrode de diamètre inférieur à 1mm pour diminuer le courant capacitif, cependant sans résultat probant. Nous avons également essayé de faire des microélectrolyses au niveau du pied de la vague catalytique afin d'augmenter la concentration en Co(III)R dans la couche de diffusion. Toutes ces tentatives n'ont pas permis de déterminer expérimentalement k_s , ceci explique pourquoi cette constante a été ajustée lors des simulations.

Un bon accord avec les voltammogrammes expérimentaux est observé dans les figures III.7-9.

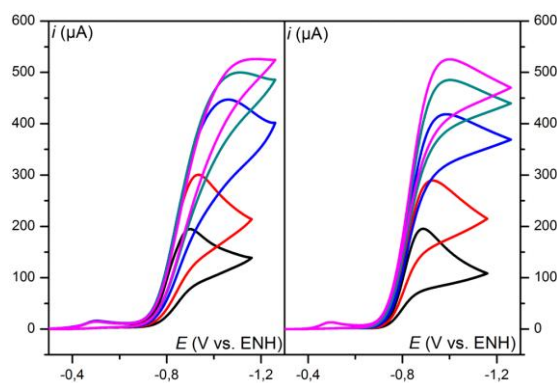


Figure III.7. Voltammogrammes de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF + 0,1 M $n\text{-NBu}_4\text{ClO}_4$ en présence de chloroacétonitrile (50 mM) et ajout croissant de phénol ; gauche, résultats expérimentaux ; droite, simulation. Concentration en phénol (mM) : 10 (noir), 20 (rouge), 50 (bleu), 100 (cyan), 200 (rose). Vitesse de balayage : $0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.

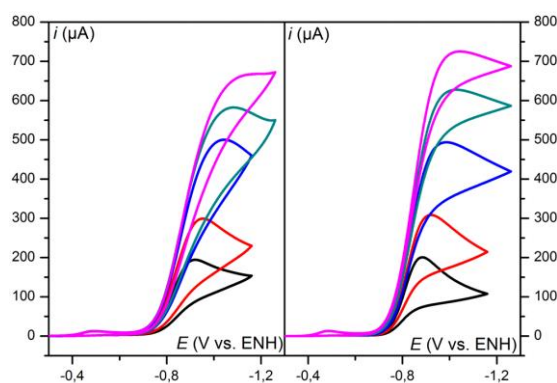


Figure III.8. Voltammogrammes de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF + 0,1 M $n\text{-NBu}_4\text{ClO}_4$ en présence de chloroacétonitrile (100 mM) et ajout croissant de phénol ; gauche, résultats expérimentaux ; droite, simulation. Concentration en phénol (mM) : 10 (noir), 20 (rouge), 50 (bleu), 100 (cyan), 200 (rose). Vitesse de balayage : $0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.

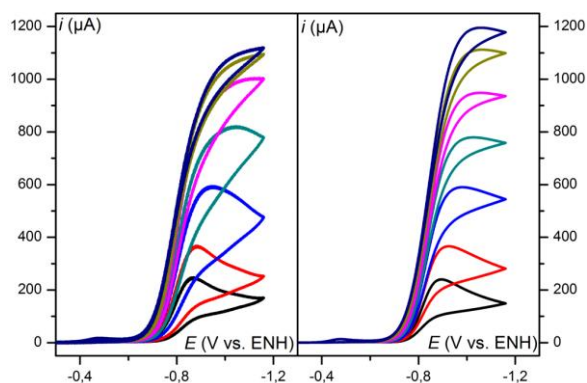


Figure III.9. Voltammogrammes de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF + 0,1 M $n\text{-NBu}_4\text{ClO}_4$ en présence de chloroacétonitrile (200 mM) et ajout croissant d'acide acétique ; gauche, résultats expérimentaux ; droite, simulation. Concentration en acide acétique (mM) : 10 (noir), 20 (rouge), 50 (bleu), 100 (cyan), 200 (rose), 500 (vert clair), 1000 (bleu foncé). Vitesse de balayage : $0,1 \text{ V s}^{-1}$; $T = 21^\circ \text{C}$.

Dans les simulations, la vague catalytique a aussi une forme de pic car la consommation du substrat et du co-substrat, respectivement le chloroacétonitrile et l'acide, est prise en compte. Il est intéressant de remarquer que la vague catalytique tend à avoir une forme de plateau pour les fortes concentrations en acide car dans ce cas, la consommation du substrat devient négligeable.

III.5. Effet cinétique isotopique

Dans cette étude, l'effet cinétique isotopique est observé pour une concentration de chloroacétonitrile fixée en présence de phénol ou acide acétique hydrogéné puis deutéré. Dans la figure III.11, il est vérifiable qu'aucun effet cinétique isotopique n'a lieu, ceci peut paraître assez contradictoire avec un mécanisme où la rupture de liaison et le transfert de proton sont concertés.⁷

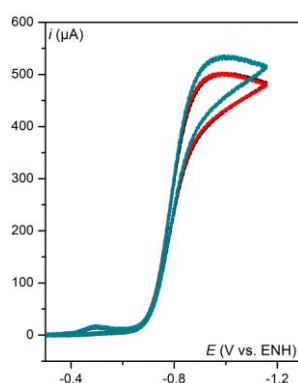


Figure III.11. Voltammogrammes de la CoTPP (1 mM) sur carbone vitreux (diamètre 3 mm) dans le DMF + 0,1 M *n*-NBu₄ClO₄ en présence de chloroacétonitrile (50 mM). Noir et rouge : phénol (500 mM) ; Bleu et vert : phénol deutéré (500 mM).
Vitesse de balayage : 0,1 V s⁻¹ ; *T* = 21 °C.

Cette absence d'effet cinétique isotopique pour les deux acides étudiés implique que la valeur de k_2 est identique dans les deux cas. Lors de l'étape de transfert de proton concerté avec la rupture de liaison, le complexe Co(III)R⁻ initial peut être perçu comme un radical anion de la porphyrine. L'électron est, à l'état final, transféré sur R[•] et la liaison cobalt-carbone rompue tandis que de façon concertée un proton est transféré sur l'anion R⁻ en cours de formation. La réaction peut alors être décrite comme un transfert d'électron de l'orbitale π^* de la porphyrine à l'orbitale σ^* de la liaison Co-C. Dans cette réaction de PCET, la rupture de liaison et le

transfert de proton sont concertés, ce qui implique une énergie de réorganisation intrinsèque importante. Pour passer la barrière, la force motrice doit être importante. Celle-ci peut-être estimée grâce à un cycle thermodynamique dont découle l'expression suivante (expression III.29) :

$$\Delta G^0_{\text{Co(II)R}^- + \text{AH} \rightarrow \text{Co(II)} + \text{RH} + \text{A}^-} = \left(\left[FE^0_{\text{Co(II/I)}} + RT \ln 10 pK_{\text{AH}} \right] - \left[FE^0_{\text{R}^{\bullet/-}} + RT \ln 10 pK_{\text{RH}} \right] \right) + \Delta G^0_{\text{Co(II)R}^- \rightarrow \text{Co(II)} + \text{R}^{\bullet}} \quad \text{III.29}$$

L'expression de chacun des membres en eV donne :

$$\left[E^0_{\text{Co(II/I)}} + \frac{RT \ln 10}{F} pK_{\text{AH}} \right]_{\text{DMF}} = -0,785 + 0,0591 \times \left\{ \begin{matrix} 18,8 \text{ (PhOH)} \\ 13,3 \text{ (AcOH)} \end{matrix} \right\}^{76,95} \\ = \left\{ \begin{matrix} 0,326 \text{ (PhOH)} \\ 0,001 \text{ (AcOH)} \end{matrix} \right\} \text{ (eV)} \quad \text{III.30}$$

$$\left[E^0_{\text{R}^{\bullet/-}} + \left(\frac{RT \ln 10}{F} \right) pK_{\text{RH}} \right]_{\text{DMF}} \approx \left[FE^0_{\text{R}^{\bullet/-}} + \left(\frac{RT \ln 10}{F} \right) pK_{\text{RH}} \right]_{\text{CH}_3\text{CN}} \\ = -0,72^{96} + 0,0591 \times 33,3^{97} = 1,249 \text{ eV} \quad \text{III.31}$$

$$\Delta G^0_{\text{Co(II)R}^- \rightarrow \text{Co(II)} + \text{R}^{\bullet}} = \Delta H^0_{\text{Co(II)R}^- \rightarrow \text{Co(II)} + \text{R}^{\bullet}} - T \Delta S^0_{\text{Co(II)R}^- \rightarrow \text{Co(II)} + \text{R}^{\bullet}} = 0,57 - 0,3 = 0,27 \text{ eV} \quad \text{III.32}$$

Ce qui nous permet d'obtenir les valeurs suivantes pour chacune des forces motrices :

$$\Delta G^0_{\text{Co(II)R}^- + \text{AH} \rightarrow \text{Co(II)} + \text{RH} + \text{A}^-} = \left\{ \begin{matrix} -0,652 \text{ (PhOH)} \\ -0,978 \text{ (AcOH)} \end{matrix} \right\} \text{ (eV)} \quad \text{III.33}$$

Les valeurs de 0,65 eV pour le phénol et 0,98 eV pour l'acide acétique^{76,95,96,97} indiquent qu'il est assez facile d'atteindre l'état de transition car celui-ci ressemble à l'état initial. Pour la même raison, le transfert du proton par effet tunnel dans l'état de transition est aisé et la barrière, sous laquelle il va passer, petite. La réaction est donc adiabatique relativement au transfert de proton.⁹⁸ La constante de vitesse de la réaction est régie par la non-adiabaticité du transfert d'électron. Ceci explique que les constantes de vitesses soient quasiment les mêmes

lorsque l'acide est le phénol ou l'acide acétique malgré des différences de force motrice. Ceci nous amène à représenter les profils d'énergie potentielle sur la figure III.12.

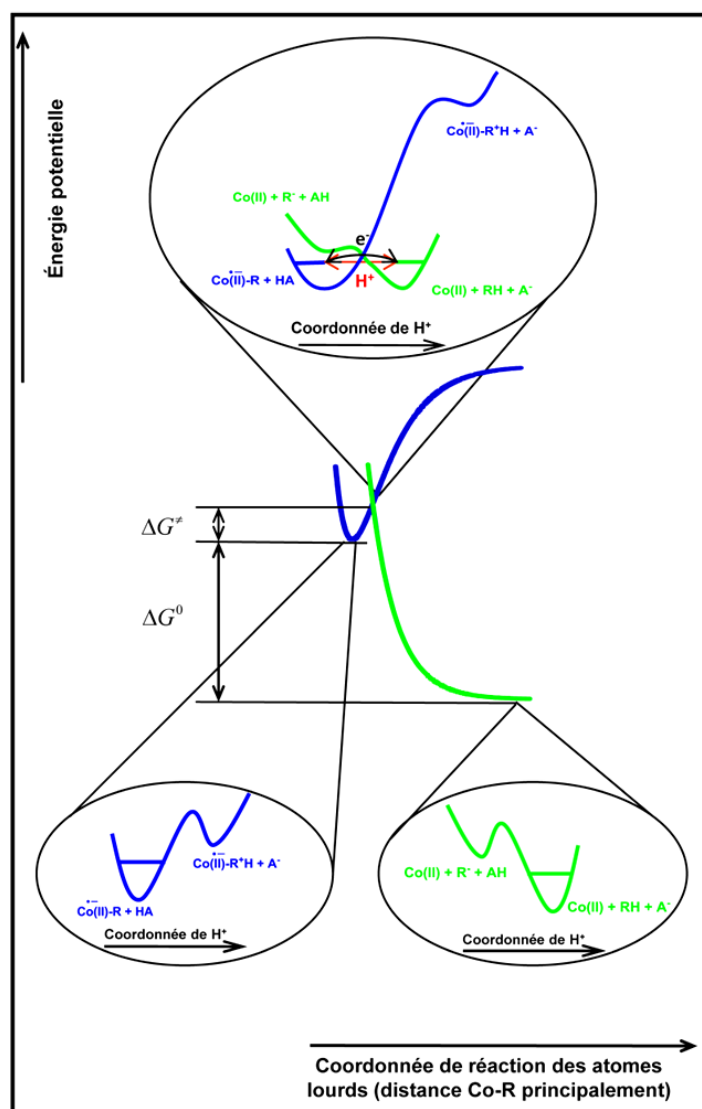
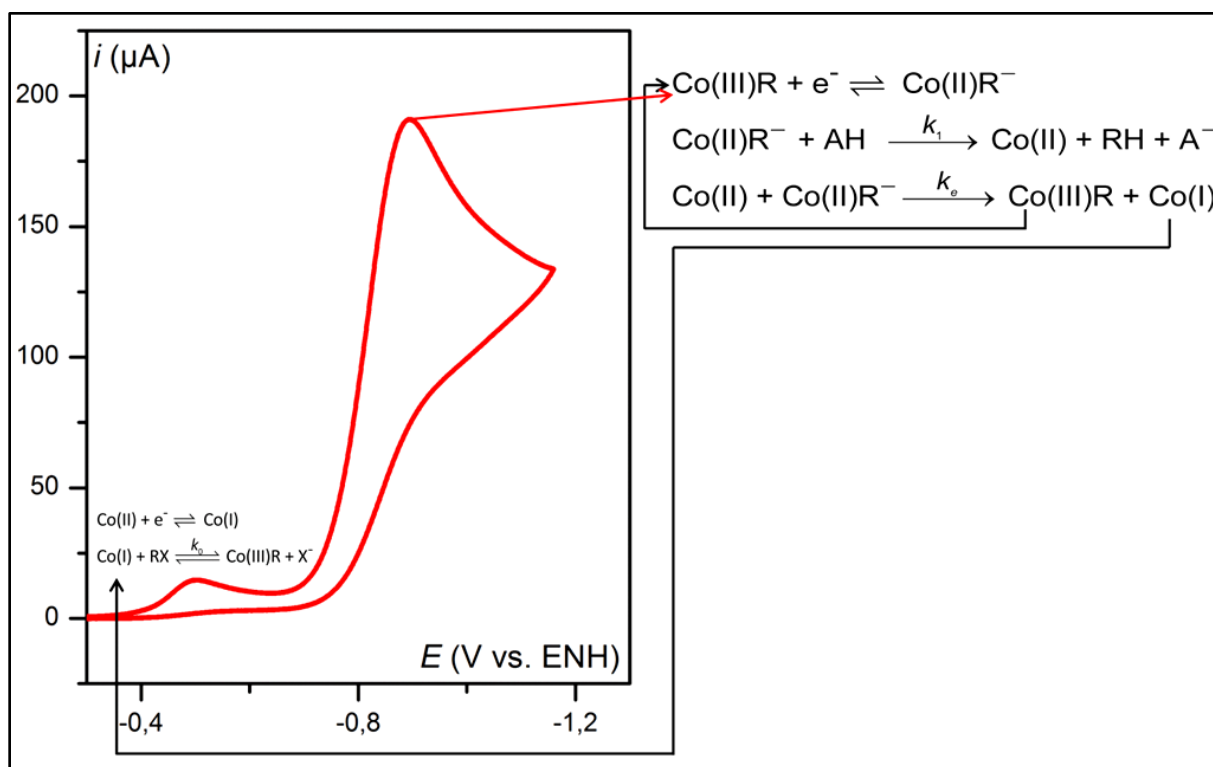


Figure III.12. Courbes d'énergie potentielle pour le transfert d'électron suivie par une rupture de liaison métal-carbone concertée avec un transfert de proton dans la réduction du chloroacétonitrile assistée par la CoTPP.

Nous avons donc pu expliquer qualitativement l'absence d'effet cinétique isotopique malgré un transfert de proton dans l'étape cinétiquement déterminante. L'utilisation de cet effet dans la caractérisation d'un mécanisme concerté ou séquentiel doit donc se faire avec précaution.⁴⁴ Ceci dépend de la largeur et de la hauteur de la barrière intrinsèque à passer par effet tunnel pour les isotopes, mais aussi d'autres paramètres tels que la force motrice de la réaction et la distance entre le donneur et l'accepteur de proton.

IV. Conclusion

La coupure de liaison métal-carbone, dans le cadre de la réduction des dérivés chloroalkylés par une porphyrine de cobalt, **est concertée avec le transfert de proton mais pas avec le transfert d'électron** (figure III.13). Cette étude mécanistique réalisée avec des ajouts systématiques d'acides (co-substrat) de différentes forces à concentrations variables de substrat (chloroacétonitrile), a permis avec l'aide des simulations d'identifier sans ambiguïté le mécanisme mis en jeu. Dans ce chapitre, une méthodologie simple a été présentée pour identifier le mécanisme de rupture de la liaison métal-carbone. Celle-ci peut être utilisée dans le cadre de réactions similaires mettant en jeu un processus catalytique assez simple. Un modèle cinétique pour les réactions impliquant une rupture de liaison métal-carbone a ainsi été développé. Cependant il n'est pas possible de dresser une théorie générale pour les mécanismes mis en jeu dans ce type de réaction, en effet la compétition entre les différentes voies possibles dépend de nombreux paramètres moléculaires.



La non-concertation du transfert d'électron avec les deux autres étapes élémentaires n'est pas vraiment surprenante dans le cadre de cet exemple. En effet il s'agit d'une réaction tri-moléculaire. Les deux exemples identifiés précédemment d'un mécanisme tout concerté semblent impliquer que le donneur de proton (réduction d'un peroxyde organique) ou d'électron (réduction du CO_2 en CO par la FeTPP) doit être directement lié à la molécule et à proximité de la liaison à casser pour que la concertation totale soit à l'œuvre. Or dans le cas étudié, le donneur d'électron est l'électrode et le donneur de proton l'acide ajouté. Il s'agit d'une réaction tri-moléculaire moins favorable que dans les deux autres exemples cités où la réaction est bi-moléculaire et donc privilégiée.

L'intermédiaire formé Co(III)R est stable, c'est pourquoi la catalyse n'est pas initiée dès la formation de celui-ci comme dans le cas étudié dans le chapitre II. Il est nécessaire d'injecter à cet intermédiaire un second électron à l'électrode pour initier la réaction de coupure de liaison.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons nous intéresser à nouveau à la réduction du CO_2 en CO étant donné l'intérêt actuel pour cette réaction. Le donneur d'électron sera sur le catalyseur lui-même puisqu'il s'agit du fer, et le donneur de proton va être accroché directement sur la porphyrine. Dans ce cas l'efficacité de la catalyse doit être accrue, cependant l'intermédiaire sera sans doute plus stable que dans le cas de FeTPP, au détriment de l'efficacité catalytique de la réaction.

Chapitre 4 : Transfert couplé électron/proton et rupture de liaison carbone-oxygène dans la catalyse de réduction électrochimique du CO₂ en CO par la Fe(Cl)TDHPP et la Fe(Cl)DF₅DDHPP

L'étude des mécanismes de réduction du CO₂ en CO par la FeTPP (chapitre II), des dérivés chloroalkylés par la CoTPP (chapitre III) et de la réduction directe des peroxydes organiques réalisée antérieurement⁴⁴ a mis en lumière qu'une des clefs pour une concertation totale des étapes élémentaires (transfert d'électron, transfert de proton et coupure d'une liaison) impliquées dans une réaction catalytique ou non, était la présence du donneur de proton ou d'électron à proximité de la liaison à casser. Comme il a été montré au chapitre I, cette concertation totale des différents événements permet d'éviter le passage par des intermédiaires hauts en énergie et semble être intéressante pour promouvoir une catalyse efficace. La réduction du CO₂ en CO étant d'un grand intérêt, nous allons donc dans cette partie nous focaliser à nouveau sur cette réaction mais avec des catalyseurs moléculaires de type porphyrinique plus « élaborés » que la simple FeTPP.

La présence d'un acide de Brønsted, tel que le phénol en solution permet d'accélérer considérablement la catalyse. Vient tout naturellement l'idée de positionner le donneur de proton sur la molécule à proximité de la liaison à couper. Cette idée a d'ailleurs déjà été illustrée dans une réaction non-catalytique. Dans la réduction directe des peroxydes organiques,⁴⁴ il a été montré que la présence du donneur de proton à proximité de la liaison à couper assiste cette coupure. En particulier il a été montré que le transfert d'électron, le transfert de proton à partir du donneur interne et la coupure de liaison oxygène-oxygène impliqués dans cette réaction sont totalement concertés. Dans la littérature, il est possible de recenser des cas en catalyse où le donneur de proton est situé à proximité du site actif (le centre métallique pour les complexes de métaux de transition). Cependant aucune étude mécanistique n'a montré le degré de concertation entre les différents événements impliqués dans l'étape de coupure ou formation de liaison. Il y a par exemple les complexes de nickel (schéma IV.1.a) pour la réduction des protons en dihydrogène,^{99,100,101,102} dans ce cas l'accepteur de proton est une fonction amine qui sert de relais pour les protons. On peut aussi citer des porphyrines et des corrols de type hangman (schéma IV.2.b et c) à base de cobalt pour la catalyse de réduction du dioxygène^{103,104} ou de réduction des acides,^{49,105} le donneur de proton est alors une fonction acide carboxylique pendante située au-dessus du centre métallique. Des porphyrines de fer¹⁰⁶ avec des fonctions acides carboxyliques situées en position ortho sur les groupements phényles de la porphyrine ont aussi été développées pour la réduction du dioxygène (schéma IV.1.d). Ces différents complexes métalliques utilisés dans la catalyse de réduction des petites molécules, se sont révélés plus intéressants que leurs homologues ne possédant pas de donneur de proton, en effet à un potentiel donné le courant

catalytique s'est révélé plus important. C'est pourquoi dans le cas précis de la catalyse de réduction du CO₂ en CO, il n'est pas interdit de penser qu'une porphyrine dérivée de la FeTPP portant des groupements phénoliques à proximité de la liaison à couper peut être plus performante que la FeTPP elle-même.

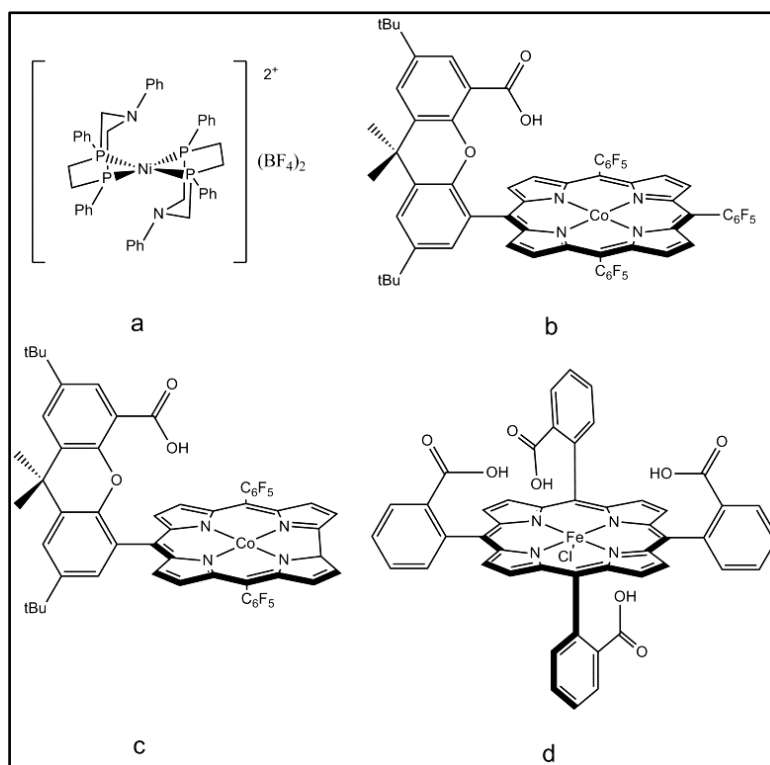


Schéma IV.1. Complexes développés dans la littérature portant un donneur de proton positionné à proximité du centre métallique.

L'idée a été de fixer des groupements hydroxyles en positions ortho et ortho' sur les phényles afin de favoriser les étapes impliquant un transfert de proton (notamment l'étape cinétiquement déterminante de coupure de liaison) et non des fonctions acide carboxylique comme pour la porphyrine de fer utilisée pour la réduction de l'oxygène (Schéma IV.1.d). Ces fonctions acide carboxylique risquent d'être trop fortes, ouvrant la question d'une possible compétition entre la réduction de l'acide et la réduction du dioxyde de carbone. De plus avec la FeTPP vue au chapitre II, en présence d'acide acétique et donc d'une fonction acide carboxylique, les électrolyses préparatives ont montré que la FeTPP n'était pas stable, elle est progressivement hydrogénée.

L'étude de l'influence de ces donneurs de proton positionnés directement sur la molécule va donc se faire avec une porphyrine très proche de la FeTPP étudiée au chapitre II. En effet, des

groupements phénoliques vont être positionnés en position ortho et ortho' sur les groupements phényles de la porphyrine (soit huit groupements hydroxyles en tout). Cela nous conduit à synthétiser la Fe(Cl)TDHPP [(Schéma IV.2.a), pour chloro fer(III) 5, 10, 15, 20-tetrakis (2',6' - dihydroxyphényl) porphyrine], molécule déjà connue dans la littérature et qui sera appelée CAT par la suite pour plus de clarté.¹⁰⁷ L'étude sera aussi réalisée sur une autre porphyrine, la Fe(Cl)DF₅DDHPP [chloro fer (III) 5, 15-bis(2', 6' -dihydroxy-phényl)- 10, 20 – bis(pentafluorophényl) porphyrine, (schéma IV.2.b)] appelée FCAT pour sa part et dont la synthèse originale est présentée dans la partie expérimentale. Cette dernière possède toujours des groupements phénoliques sur deux des quatre phényles de la porphyrine, et les deux autres groupements phényles sont pentafluorés. L'introduction de groupements possédant un effet inductif électro-attracteur est une idée déjà développée^{103,108} avec les porphyrines de type hangman pour la réduction du dioxygène, un décalage vers les potentiels moins négatifs des couples mis en jeu a été observé en présence des phényles pentafluorés. L'introduction des fluors permet de réduire la densité électronique sur le fer et donc de rendre moins négatif le potentiel standard du couple Fe(I)/Fe(0), qu'il est nécessaire d'électrogénérer pour former l'adduit avec le CO₂. La diminution de la surtension étant un point crucial en catalyse, il semble donc intéressant d'étudier aussi cette porphyrine. Enfin par l'intermédiaire de cette comparaison entre CAT et FCAT, il nous sera possible de comprendre le rôle de ces groupements phénoliques dans la réaction catalytique et de voir s'il est important d'en positionner autant sur la molécule (huit pour CAT) ou si seulement quelques-uns suffisent (quatre pour FCAT).

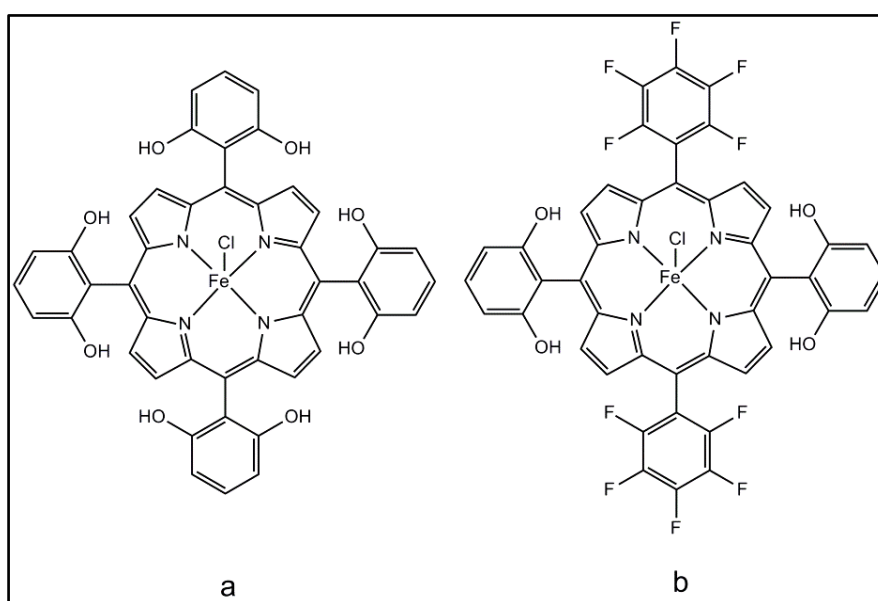


Schéma IV.2. Schéma des catalyseurs CAT (a) et FCAT (b).

I. Fe(Cl)TDHPP, un catalyseur prometteur pour la réduction du CO₂ en CO. Rôle des groupements phénoliques

Des travaux réalisés avec CAT très peu de temps avant cette étude¹⁰⁹ ont permis de montrer l'importance des groupements phénoliques sur la cinétique globale de la catalyse. La figure IV.1 montre l'effet sur les voltammogrammes du positionnement des groupements phénoliques. En présence de 2 M d'eau (acide de Brønsted faible), le courant catalytique au sommet de la vague est beaucoup plus important avec CAT qu'avec la FeTPP. De plus, la catalyse s'effectue à un potentiel plus négatif pour la Fe(Cl)TPP. Une comparaison a été effectuée avec la porphyrine portant des groupements méthoxy au lieu des groupements hydroxyle, Fe(Cl)TDMPP. Cela permet également de vérifier qualitativement si l'efficacité remarquable de CAT en terme de courant est bien due à la présence des groupements hydroxyle. Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en présence de CO₂ et de 2 M d'eau, le courant catalytique est nettement plus faible pour Fe(Cl)TDMPP par rapport à FCAT et FeTPP. De plus, le potentiel où la réaction catalytique s'effectue, est beaucoup plus négatif probablement en raison de l'effet mésomère donneur important des groupements méthoxy qui déstabilisent le Fe(0).

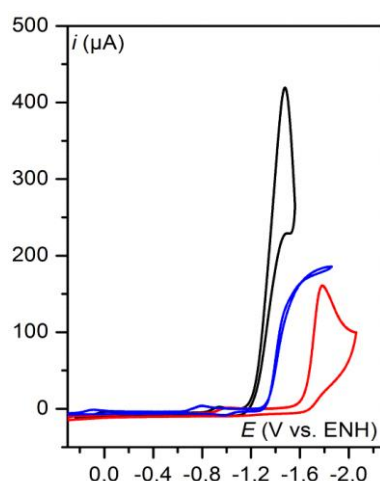


Figure IV.1. Voltammogrammes de différentes porphyrines en présence de CO₂ (0,23 M), de 2 M d'H₂O et de *n*-Bu₄NPF₆ (0,1 M) sur une électrode carbone vitreuse (diamètre 3 mm) ; $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ et $T = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Noir : CAT (1 mM) ; bleu : FeTPP (1 mM) et rouge : FeTDMPP (1 mM).

Qualitativement, CAT semble donc être un catalyseur prometteur, puisque dans des conditions comparables le courant catalytique est plus important que pour FeTPP et la

catalyse a lieu à un potentiel moins négatif (surtension plus faible). La hauteur de la vague catalytique correspond à environ 60 électrons pour CAT alors que dans le cas de FeTPP, celle-ci correspond à environ 25 électrons. De plus, la vague a quasiment une forme de plateau pour la FeTPP, ceci signifie que les phénomènes secondaires sont quasi-négligeables et que la vague est très proche de la vague théorique sans phénomènes secondaires. Au contraire dans le cas de CAT, la vague a clairement une forme de pic et les phénomènes secondaires ont sans aucun doute un impact sur les voltammogrammes. La hauteur théorique de la vague en conditions stationnaires et sans phénomènes secondaires est donc à n'en pas douter nettement supérieure au courant de pic observé. La vitesse apparente de la réaction catalytique semble donc être beaucoup plus importante pour CAT par rapport à FeTPP, cependant une analyse quantitative doit être faite pour estimer à quel point CAT est un catalyseur plus efficace que FeTPP. Par ailleurs, il a été montré dans les travaux antérieurs que ce catalyseur est sélectif vis-à-vis de la production de CO en présence de 2 M d'eau. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits d'une électrolyse préparative de 4h permet en effet d'affirmer que le CO est produit avec un rendement faradique proche de 100 %. Seules des traces de H₂ (rendement faradique < à 1 %) sont présentes.

Il est désormais nécessaire d'essayer de comprendre pourquoi ce catalyseur est si efficace. En effet, la compréhension des facteurs favorisant la catalyse peut permettre d'améliorer encore l'efficacité des catalyseurs à venir, ou encore d'appliquer les mêmes principes à d'autres réactions de catalyse de réduction de petites molécules. La clef semble être de comprendre le rôle des groupements phénoliques dans la réaction et en quoi leur présence est essentielle pour une catalyse efficace. Il est aussi nécessaire de comprendre comment leur effet est couplé à l'acide libre en solution, puisque sans acide exogène la catalyse est beaucoup plus lente. La présence conjointe des groupements phénoliques et d'un acide libre en solution semble nécessaire à l'obtention d'une bonne catalyse, deux hypothèses peuvent être dégagées pour expliquer leur rôle respectif :

- Les groupements phénoliques permettent d'augmenter localement la concentration en acide, une concentration équivalente à 150 M en solution a été estimée.¹⁰⁹ La catalyse est donc plus efficace mais quid de la reprotonation de ces groupements ? L'acide externe pourrait servir à les reprotonner. Dans ce cas les fonctions hydroxyle servent de relais pour les protons.

- Ces groupements phénoliques peuvent former des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène du CO₂ une fois celui-ci « installé » sur le Fe(0) et permettent ainsi une stabilisation de l'intermédiaire et donc une catalyse plus efficace. Dans ce cas, ils ne sont plus donneurs de proton (ce rôle est alors tenu par l'acide libre en solution), mais donneur de liaisons hydrogènes.

Une étude mécanistique de la réaction grâce à la voltamétrie cyclique va à nouveau permettre une compréhension fine du rôle de chacun et ainsi permettre de comprendre quelles sont les clefs d'une catalyse efficace.

II. Etude mécanistique de la catalyse de réduction du CO₂ en CO par Fe(Cl)DF₅DDHPP (FCAT), une clef pour la compréhension du mécanisme de réduction du CO₂ avec Fe(Cl)TDHPP (CAT)

Les voltammogrammes de CAT et FCAT sous argon présentent comme FeTPP, trois vagues correspondant à la réduction du fer à des degrés d'oxydation successifs. La première observation est que la vague Fe(I)/Fe(0) de FCAT est bien décalée vers des potentiels moins négatif par rapport à la FeTPP et à CAT, comme attendu en raison de l'effet électronique attracteur des phényles pentafluorés. Toutefois on remarque que la vague Fe(I)/Fe(0) dans le cas de CAT et FCAT n'est plus réversible (figure IV.2.). Une hypothèse possible est qu'une réaction chimique a lieu suite au transfert électronique, il s'agit probablement de la formation d'un hydrure via le transfert d'un proton à partir d'un groupement hydroxyle interne vers Fe(0). Ceci a déjà été décrit avec les porphyrines de cobalt de type hangman.⁴⁹ De plus, il a été montré dans des études antérieures que la Fe(0)TPP générée électrochimiquement catalyse la réduction des acides via la formation d'un hydrure.⁷⁵

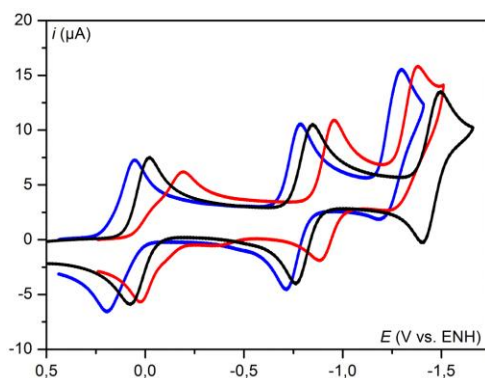


Figure IV.2. Voltammogrammes de la FeTPP (noire), de CAT (rouge) et de FCAT (bleu) à une concentration de 1 mM sous argon en présence de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M) sur carbone vitreux (diamètre : 3 mm). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Une augmentation de la vitesse de balayage sur électrode de mercure permet d'annihiler la réaction chimique. C'est pourquoi pour des vitesses de balayage élevées, il est possible de retrouver la réversibilité de la vague, ce qui nous permet de déterminer k_s , la constante de vitesse standard du transfert électronique. Il apparaît que le transfert électronique est plus lent

pour CAT et FCAT par rapport à FeTPP, c'est un élément important qui sera à prendre en compte dans les équations décrivant le courant.

La méthode du pied de vague⁵² s'est révélée être un outil précieux pour l'étude mécanistique de la réduction de CO₂ en CO catalysée par la Fe(Cl)TPP.¹¹⁰ Une observation des voltammogrammes permet de réaliser que cette méthode d'analyse ne peut pas s'appliquer ici. En effet, il est possible de distinguer une **pré-vague** au pied de la vague catalytique pour CAT et encore plus nettement pour FCAT (figure IV.3). La porphyrine de Fe(0) électrogénérée forme un adduit avec le CO₂, cependant l'adduit semble plus difficile à réduire et nécessite, dans un second temps, l'injection à un potentiel plus négatif d'un autre électron. L'injection de celui-ci permet de fermer le cycle et rend ainsi la réaction catalytique. Il est possible de faire une analogie avec le cas de CoTPP du chapitre III et à d'autres cas,^{92,111,112} cependant ici les potentiels standards de chacune des espèces à réduire sont beaucoup plus proches.

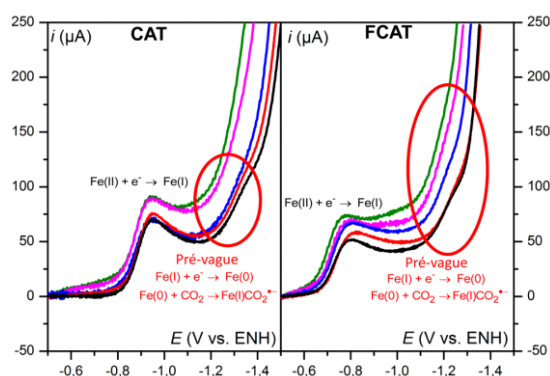


Figure IV.3. Voltammogrammes de CAT (1 mM, gauche) et de FCAT (1 mM, droite) dans le DMF + 0,1 M *n*-Bu₄NPF₆ en présence de 0,23 M de CO₂ à 10 V s⁻¹ sur carbone vitreux (diamètre : 3 mm). Concentration de phénol croissante (M) : 0,3 (noire), 0,5 (rouge), 1 (bleu), 2 (magenta) et 3 (vert). *T* = 21 °C.

Cette pré-vague indique qu'il est nécessaire d'injecter un second électron au système pour initier la catalyse, ce qui laisse penser à une stabilisation importante de l'intermédiaire Fe(0)-CO₂. Il est possible de faire une autre observation à propos de la vague catalytique, celle-ci avance avec la concentration en phénol et passe même devant la pré-vague pour les concentrations importantes en phénol.

L'étude mécanistique se révèle plus difficile que dans le cas de la FeTPP car la méthode du pied de la vague n'est pas applicable. Il est donc nécessaire dans un premier temps d'établir une stratégie permettant l'analyse du mécanisme. Notons que le comportement similaire de

CAT et FCAT laisse penser que les deux mécanismes sont identiques et qu'il va être possible de traiter ces deux catalyseurs en parallèle.

II.1. Etude expérimentale

Afin de mettre en lumière, le mécanisme de réduction du CO_2 en CO catalysée par CAT et FCAT, il est nécessaire d'utiliser une autre méthodologie que l'analyse du pied de la vague. Afin d'évaluer l'influence de l'acide libre en solution et de comprendre son rôle, plusieurs concentrations d'acide libre en solution vont être étudiées. Il est nécessaire de se limiter à des concentrations importantes, c'est en effet dans ce cas que la catalyse est la plus efficace. De plus cela permet de s'assurer que la forme déprotonnée du catalyseur n'est pas présente et persistante dans le milieu. Pour les mêmes raisons qui nous ont poussés à positionner des groupements phénoliques et non des acides carboxyliques sur la porphyrine, il semble nécessaire de se limiter au phénol et de ne pas utiliser d'acide exogène plus fort.

Un autre paramètre sur lequel il est possible de jouer est la concentration en substrat. C'est pourquoi deux concentrations de CO_2 vont être étudiées afin d'obtenir le maximum d'information mécanistique possible.

Afin d'extraire des données cinétiques des vagues catalytiques, il est nécessaire d'obtenir le courant de plateau. En raison des phénomènes secondaires tels que la consommation du substrat, du co-substrat, l'inhibition de la surface par les produits, les vagues catalytiques ont une forme de pic aux faibles vitesses de balayage. L'augmentation de celle-ci permet de réduire la charge passée à travers l'électrode au cours du balayage et donc de réduire l'influence de ces phénomènes sur les voltammogrammes.⁵² Pour des vitesses de balayage importantes, on s'attend donc à ce que la vague catalytique atteigne un plateau.

Pour résumer, la méthodologie utilisée sera donc la suivante. Différentes concentrations de phénol et de CO_2 vont être étudiées et pour chacune de ces concentrations, la vitesse de balayage va être augmentée pour tendre vers une vague proche de la forme canonique et ainsi obtenir un courant de plateau permettant l'extraction d'une information cinétique. Les résultats expérimentaux sont présentés pour une concentration de phénol allant de 0,3 M à 3 M, pour chacune de ces concentrations de phénol deux concentrations de CO_2 (0,046 M et

0,23 M) sont étudiées. Pour plus de clarté, seules les réponses en courant lors du balayage aller sont présentées et dans une gamme de potentiel couvrant uniquement la vague Fe(II)/Fe(I) et la vague catalytique (figure IV.4).

La vague catalytique avance avec la concentration en acide et le courant de plateau semble stable avec l'augmentation de la concentration en acide pour CAT alors que pour FCAT celui-ci augmente avec la concentration en acide. La concentration en CO₂ n'a quasiment aucun effet sur le courant de plateau puisque celui-ci varie très peu avec l'augmentation de la concentration en CO₂. L'augmentation de la vitesse de balayage permet de réduire l'impact des phénomènes secondaires et un plateau est atteint pour les vitesses de balayage élevées.

Avant d'aller plus loin dans l'analyse des données expérimentales, il est nécessaire de vérifier dans les deux cas si le CO est produit sélectivement et de manière quantitative. Des électrolyses préparatives sont réalisées en présence d'une quantité importante de phénol (3 M). Il est important de réaliser les électrolyses dans ces conditions afin de vérifier si du dihydrogène est produit et ainsi écarter les compétitions possibles entre la catalyse de réduction du CO₂ et celle de l'acide. Les électrolyses sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour la FeTPP, c'est-à-dire dans une solution de DMF contenant l'électrolyte support (0,1 M de *n*-Bu₄PF₆) et le catalyseur (1 mM). Le montage est différent puisque l'électrode de travail n'est plus une nappe de mercure mais un creuset de carbone (voir partie expérimentale). L'utilisation d'un creuset de carbone est nécessaire pour s'approcher des conditions de voltamétrie cyclique. Cependant ce changement de montage implique plus d'imperfections dans la configuration de la cellule. En effet l'électrode de travail n'est plus plane et on s'éloigne de la configuration idéale des électrolyseurs où la contre électrode et l'électrode de travail sont généralement planes et se font faces. La conséquence principale est une compensation plus difficile de la chute ohmique et donc un courant d'électrolyse quelque peu sous-estimé. Le gaz formé est analysé en chromatographie en phase gazeuse et la solution en chromatographie ionique. Dans les deux cas, le potentiel d'électrolyse est ajusté de façon à ce que le courant au début de l'électrolyse soit autour de 0,4 mA cm⁻². Respectivement pour CAT et FCAT, les potentiels d'électrolyse sont de -1,08 et -1,14 V vs. ENH et les courants de 0,5 et 0,3 mA cm⁻². Le monoxyde de carbone est produit de manière quantitative avec des rendements faradiques respectifs de 100 ± 5 % et de 100 ± 10 %. Des traces de dihydrogène sont aussi détectées avec un rendement faradique dans les deux cas inférieur à 1 %.

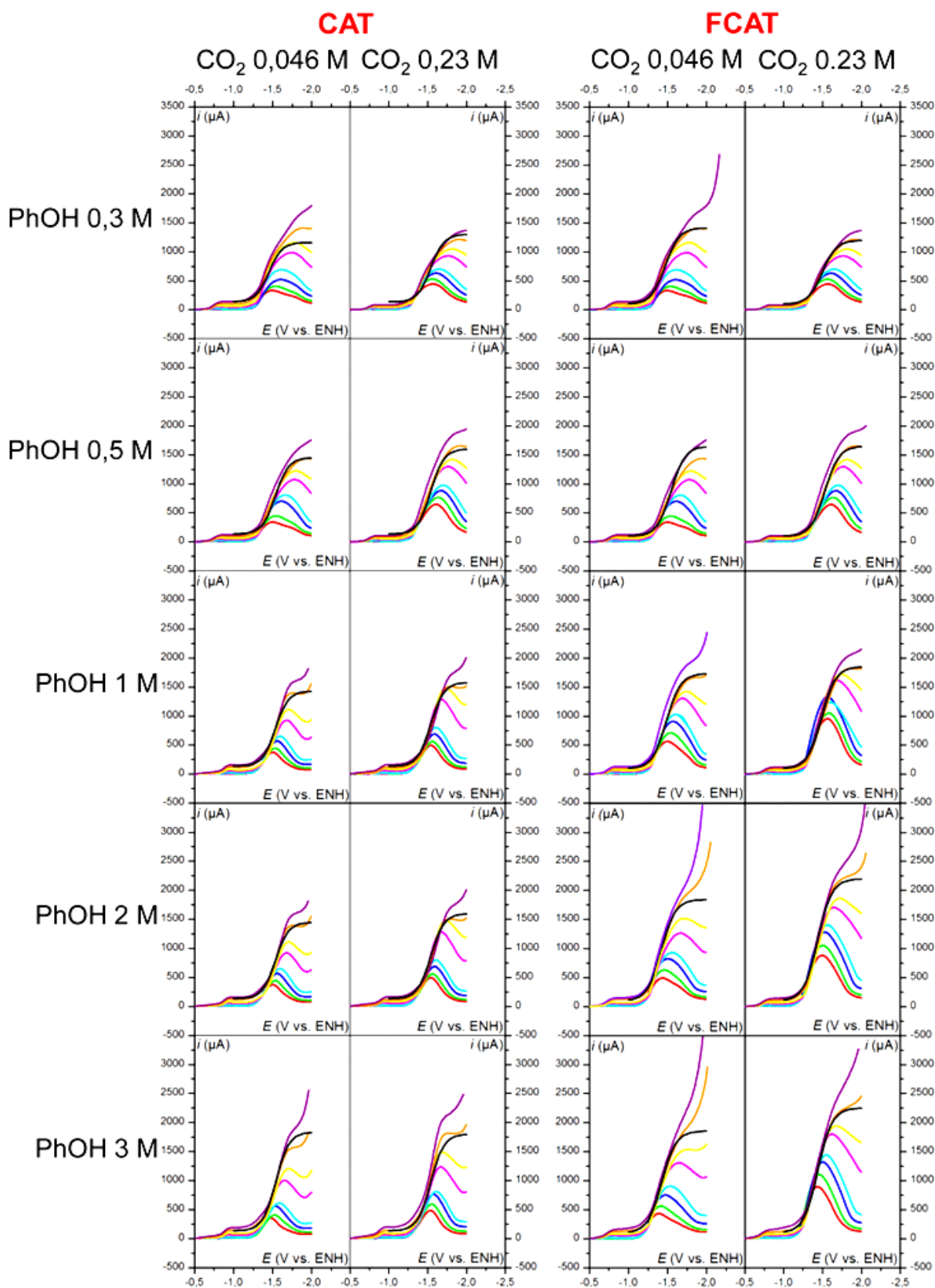


Figure IV.4. Voltammogrammes de CAT (1 mM, colonne de gauche) et FCAT (1 mM, colonne de droite) dans le DMF + 0,1 M de *n*-Bu₄NPF₆ en présence de 0,046 M (gauche) et de 0,23 M (droite) de CO₂ et de phénol respectivement de haut en bas : 0,3, 0,5, 1, 2 et 3 M ; *T* = 21 °C ; à vitesse de balayage croissante (V s⁻¹) : 0,1 (rouge), 0,2 (vert), 0,5 (bleu), 1 (cyan), 5 (magenta), 10 (jaune), 20 (orange) et 30 (violet). Noir, simulation de la vague catalytique (voir texte).

II.2. Analyse de la pré-vague

Précédemment, la présence d'une pré-vague à un électron juste avant la vague catalytique a été mise en lumière (figure IV.3). Par analogie avec le mécanisme de réduction du CO₂ en CO par la FeTPP, nous proposons d'attribuer cette vague à la formation de l'adduit Fe(0)-CO₂. L'adduit ici formé est plus stable que dans le cas de la FeTPP, puisqu'il est nécessaire d'y injecter un second électron pour former l'espèce catalytique active alors que ce n'est pas le cas pour la FeTPP. Cette **stabilisation de l'intermédiaire** est une conséquence de la présence des groupements phénoliques, il s'agit donc probablement d'une stabilisation de celui-ci par **liaisons hydrogène**. Ceci a d'ailleurs été confirmé par des calculs quantiques effectués en parallèle de ce travail et qui montrent aussi que parmi les deux formes mésomères possibles pour l'adduit, Fe(I)CO₂^{•-} et Fe(II)CO₂²⁻, la principale forme est celle impliquant le radical anion du CO₂ comme dans la réduction du CO₂ en CO catalysée par la FeTPP et non la forme mésomère de l'adduit doublement chargée négativement.¹¹³ Cette stabilisation forte de l'intermédiaire donne un caractère irréversible à cette étape dont il est possible de déterminer la constante de vitesse. Le mécanisme proposé pour cette vague est donc de type EC comme pour l'alkylation de la CoTPP du chapitre III et est représenté dans le schéma IV.1.

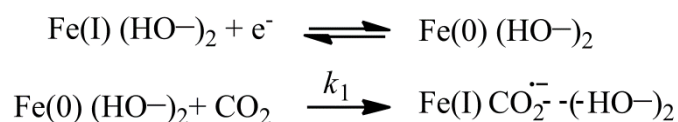


Schéma IV.1. Mécanisme EC impliqué sur la première vague. Formation de l'adduit.

La méthode d'extraction de k_1 est la même que celle utilisée avec la Co(TPP), à partir de l'étude de l'évolution du potentiel de pic avec la variation de la concentration en substrat, ici CO₂.⁹³ Le premier obstacle est justement ce dernier puisque sa limite de solubilité dans le DMF est de 0,23 M. La gamme de concentration n'est donc pas très étendue, et il est difficile d'observer une variation très significative du potentiel de pic. Toutefois, l'augmentation de la concentration en CO₂ (de 0,046 M à 0,23 M) permet d'observer un léger décalage vers les potentiels positifs de la vague montrant son influence sur la cinétique de la réaction chimique de formation de l'adduit. Tracer l'évolution du potentiel de pic avec l'augmentation de la concentration en CO₂ est possible, mais reste imprécis car l'extraction des potentiels de pics n'est pas possible à cause de la proximité de la vague catalytique. Toutefois la situation est

plus favorable avec FCAT qu'avec CAT car les potentiels standards de la vague Fe(I)/Fe(0) et de la vague catalytique sont légèrement mieux séparés. La pré-vague est très petite face à la vague catalytique à $0,1 \text{ V s}^{-1}$, c'est pourquoi il est préférable de travailler à une vitesse de balayage plus élevée car l'intensité de la pré-vague augmente proportionnellement à \sqrt{v} alors que l'intensité de la vague catalytique est indépendante de la vitesse de balayage, tout du moins au pied de la vague où les phénomènes secondaires sont négligeables. Cependant la vitesse de balayage ne doit pas être trop importante, l'effet de la concentration en CO_2 devient alors de plus en plus faible car l'étape est alors cinétiquement contrôlée par le transfert électronique. La stratégie a été de simuler grâce au logiciel DigiElch¹¹⁴ cette pré-vague à différentes vitesses de balayage pour les deux concentrations de CO_2 afin de permettre une estimation de la constante de vitesse de l'étape de formation de l'adduit k_1 . Afin d'effectuer ces simulations correctement, il est nécessaire de déterminer la constante de transfert électronique k_s , puisque du transfert électronique lent est présent au niveau de cette vague. Celle-ci s'effectue par ajustement des simulations, les valeurs sont données dans le tableau IV.1. Il est ainsi possible de simuler les données expérimentales et d'estimer une valeur de k_1 (figure IV.5) pour chacun des catalyseurs.

Comme attendu à 10 V s^{-1} , la pré-vague n'est pas sensible au changement de concentration du CO_2 car l'étape est cinétiquement contrôlée par le transfert électronique. Dans le cas du CAT à $0,1 \text{ V s}^{-1}$ l'effet de la concentration en CO_2 est difficilement observable. C'est pourquoi la constante k_1 ne peut pas être déterminée précisément, il est uniquement possible de donner une valeur limite basse de cette constante. Pour FCAT, son estimation est plus précise car le transfert électronique est plus rapide et les vagues plus écartées. Les paramètres utilisés dans les simulations sont résumés dans le tableau IV.1.

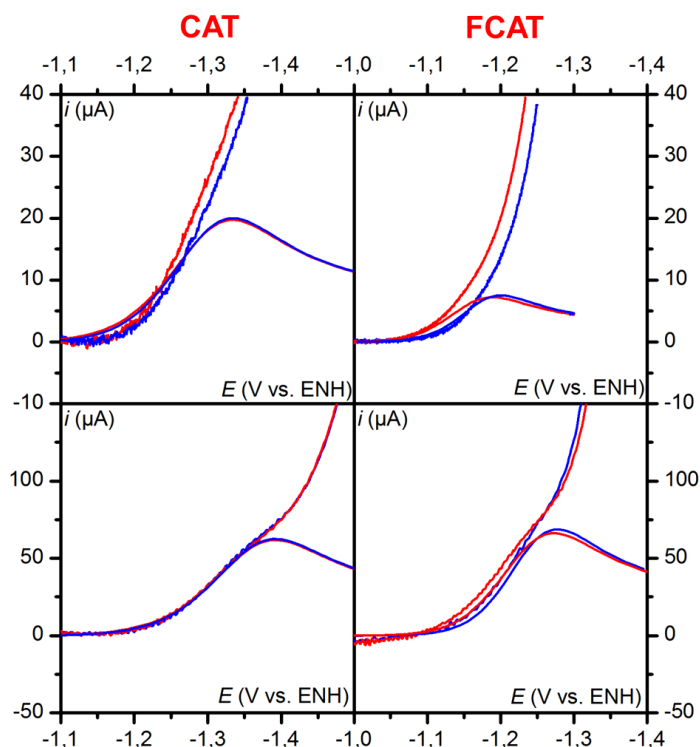


Figure IV.5. Voltammogrammes des catalyseurs (1 mM) CAT (gauche) et FCAT (droite) dans le DMF en présence de 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, de 3 M de PhOH, de CO₂ : 0,23 M (rouge), 0,046 M (bleu), électrode de travail : carbone vitreux (diamètre : 3 mm), $T = 21\text{ }^\circ\text{C}$. Vitesse de balayage (V s^{-1}) : gauche haut : 1, droite haut : 0,1, bas gauche et droite : 10. Les courbes avec une forme de pic sont les voltammogrammes simulés de la pré-vague. Les différents paramètres de simulations sont regroupés dans le tableau IV.1. Le courant au pied de la pré-vague est ramené à zéro.

Réactions	CAT	FCAT
$\begin{array}{c} \text{Fe(I)} + \text{e}^- \\ \updownarrow \\ \text{Fe(0)} \end{array}$ $E_1^0 \text{ (V vs. ENH)}$ α_1 $k_{s,1} \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$	-1,335 0,5 0,0125	-1,265 0,5 0,03
$\begin{array}{c} \text{Fe(0)} + \text{CO}_2 \\ \updownarrow \\ \text{Fe(I)CO}_2^{\bullet-} \end{array}$ $k_1 \text{ (M}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$	$> 5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$

Tableau IV.1. Paramètres thermodynamiques et cinétiques de la pré-vague catalytique.

La pré-vague étant maintenant bien caractérisée, il est temps de s'intéresser à la vague catalytique et d'en extraire un maximum d'informations. Cette étape de formation de l'adduit peut alors se représenter de façon schématique de la manière suivante (schéma IV.2) :

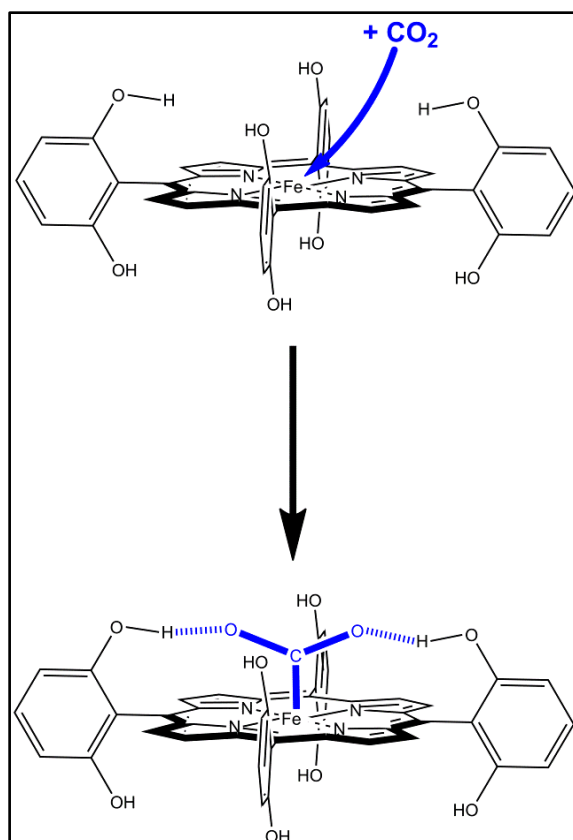


Schéma IV.2. Schéma de la réaction de formation de l'adduit $\text{Fe(I)CO}_2^{\bullet-}$, stabilisé par deux liaisons hydrogène.

II.3. Second transfert électronique et protonation de l'adduit $\text{Fe(I)CO}_2^{\bullet-}$

La pré-vague permettant la formation de l'adduit $\text{Fe(I)CO}_2^{\bullet-}$ met en lumière le fait qu'un second transfert électronique est nécessaire pour initier la catalyse. Ce second transfert électronique est plus difficile que le premier. Cependant il est très improbable qu'il soit possible d'injecter un second électron à cet adduit chargé négativement à un potentiel si peu négatif. C'est pourquoi nous proposons que ce second transfert électronique s'effectue après que l'adduit ait été protonné. Il existe alors deux voies de protonation possibles, une impliquant l'acide libre en solution et une autre la fonction phénolique interne. Nous allons privilégier la protonation par le groupement phénolique interne qui nous semble très probable car le proton est déjà lié à l'oxygène du CO_2 par liaison hydrogène. Le phénolate obtenu est alors reprotonné par le phénol libre en solution, cette étape est considérée comme irréversible car la concentration de phénolate en solution est si faible que la réaction inverse peut être

négligée. La protonation de l'adduit effectuée, une dernière étape impliquant un transfert d'électron, de protons et la rupture d'une liaison carbone oxygène couplés de manière inconnue pour le moment permet de boucler le cycle catalytique. Le mécanisme alors proposé est le suivant (schéma IV.3) :

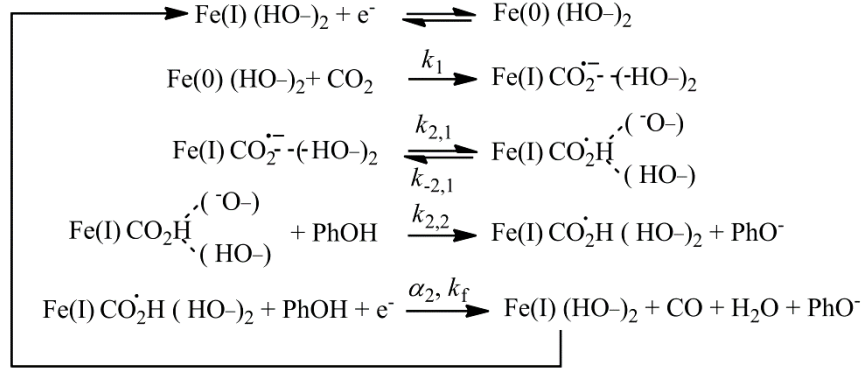


Schéma IV.3. Mécanisme proposé pour la réduction du CO₂ en CO catalysée par CAT et FCAT.

Comme montré en annexe 3, l'expression du courant de plateau dans le cadre du mécanisme proposé est obtenue grâce à l'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux différents intermédiaires et prend la forme suivante (expression IV.1) :

$$i_{pl} = \frac{2FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 C_A^0}}{1 + \frac{\sqrt{k_1 C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}} \left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1 C_A^0}} \right) \left[1 + \frac{k_{2,1}}{k_{-2,1} + k_{2,2} C_{\text{PhOH}}^0} \right]}} \quad \text{IV.1}$$

où F est la constante de Faraday, S la surface de l'électrode, C_{cat}^0 la concentration initiale de catalyseur, D_{cat} le coefficient de diffusion du catalyseur, C_A^0 la concentration initiale de CO₂, k_1 la constante de vitesse définie dans le schéma IV.2, et $k_{2,app}$ la constante de protonation apparente, est définie par l'expression IV.2.

$$k_{2,app} = \frac{k_{2,1} k_{2,2} C_{\text{PhOH}}^0}{k_{-2,1} + k_{2,2} C_{\text{PhOH}}^0} \quad \text{IV.2}$$

Si nous supposons que l'étape aller de protonation de l'adduit est thermodynamiquement

défavorable alors $\frac{k_{2,1}}{k_{-2,1} + k_{2,2} C_{\text{PhOH}}^0} \ll 1$ et l'équation IV.1 devient :

$$i_{pl} = \frac{2FS\sqrt{D_{cat}} C_{cat}^0 \sqrt{k_1 C_A^0}}{1 + \frac{\sqrt{k_1 C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}} \left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1 C_A^0}} \right)}} \quad \text{IV.3}$$

A partir de la hauteur du courant de plateau obtenue à 20 V s^{-1} , il est donc possible d'accéder à la constante de protonation apparente $k_{2,app}$ à partir des équations IV.1 et IV.3. L'obtention de cette constante nécessite non seulement de connaître la valeur de k_1 mais est aussi possible car la valeur de celle-ci est plus petite que $k_1[\text{CO}_2]$. Lors de l'analyse de la pré-vague, nous avons montré qu'il est seulement possible d'obtenir une estimation de la limite basse de k_1 pour CAT. Toutefois ceci n'est pas vraiment un problème puisque la cinétique au niveau du plateau est contrôlée par l'étape de protonation et non par l'étape de formation de l'adduit. En effet si on considère que $k_1 C_A^0 \gg k_{2,app}$, alors l'équation du courant de plateau (IV.3) se simplifie de la manière suivante (IV.4) :

$$i_{pl} = 2FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_{2,app}} \quad \text{IV.4}$$

Le changement de la concentration en CO_2 n'a alors quasi aucun effet sur la hauteur du plateau. A la vue de l'équation IV.2, la constante $k_{2,app}$ peut prendre deux formes limites :

- pour les faibles concentrations en phénol, la reprotonation du phénol interne par le phénol exogène contrôle la constante de protonation apparente et la protonation de l'adduit par le phénol interne est à l'équilibre, alors $k_{-2,1} \gg k_{2,2} C_{\text{PhOH}}^0$ et $k_{2,app} = (k_{2,1} / k_{-2,1}) k_{2,2} C_{\text{PhOH}}^0$

- pour les fortes concentrations en phénol, l'étape de reprotonation du phénol interne par le phénol exogène devient plus rapide que l'étape retour de protonation de l'adduit par le

phénol interne. Dans ce cas l'étape de protonation de l'adduit par le phénol interne contrôle la constante de protonation apparente et $k_{-2,1} \ll k_{2,2}C_{\text{PhOH}}^0$ alors $k_{2,app} = k_{2,1}$

Les constantes de protonation apparente obtenues à partir des courants expérimentaux de la figure IV.4 sont reportées sur un graphique en fonction de la concentration en phénol (figure IV.6). Dans le cas de CAT, $k_{2,app}$ est contrôlée par l'étape de protonation du CO₂ par le phénol interne, $k_{2,app}$ est indépendante de la concentration en phénol libre. Dans le cas de FCAT, une transition entre deux régimes cinétiques est observée. C'est d'abord la reprotonation du phénol interne par le phénol exogène qui contrôle la constante de protonation apparente, donc celle-ci évolue avec la concentration en phénol. Lorsque la concentration en phénol augmente alors on se retrouve dans la même situation qu'avec CAT car $k_{2,app}$ n'évolue plus avec la concentration en phénol et la constante cinétique est régie par l'étape de protonation du CO₂ par le phénol interne.

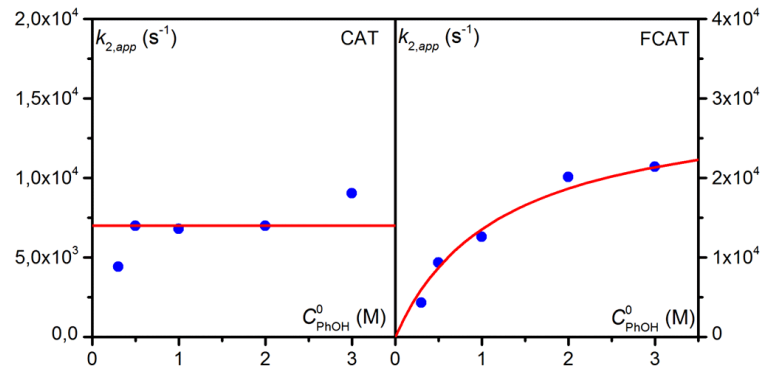


Figure IV.6. Constante de vitesse apparente de protonation de l'adduit Fe(0)-CO₂ en fonction de la concentration en phénol de la solution pour CAT (gauche) et FCAT (droite). Bleu : points expérimentaux extraits des courants de plateau pour [CO₂] = 0,23 M grâce à l'expression IV.1 ; rouge : courbes issue de l'équation de la constante de protonation apparente (IV.2) après ajustement des différentes constantes (tableau IV.2).

L'indépendance de la constante de protonation apparente avec la concentration en phénol est l'indice qui nous permet de proposer ce mécanisme de **protonation du CO₂ par le phénol interne** suivie d'une étape de reprotonation de ce phénol interne par le phénol libre en solution. La transition entre deux régimes pour FCAT et le régime linéaire pour CAT permettent de valider le mécanisme proposé. Il est donc possible d'extraire les constantes de vitesses (tableau IV.2) pour CAT et FCAT grâce à l'ajustement de la courbe expérimentale avec l'équation IV.2.

Réactions	CAT	FCAT
$\text{Fe}^{\text{I}} \text{CO}_2^- + \text{PhOH}$ \downarrow $\text{Fe}^{\text{I}} \text{CO}_2\text{H} + \text{PhO}^-$	$(k_{2,1}/k_{2,1}) k_{2,2}$ $(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$ $k_{2,1} (\text{s}^{-1})$	$2,5 \cdot 10^4$ $3 \cdot 10^4$

Tableau IV.2. Constantes de vitesse pour la protonation de l'adduit.

Une représentation schématique de l'étape de pré-protonation est possible (schéma IV.4).

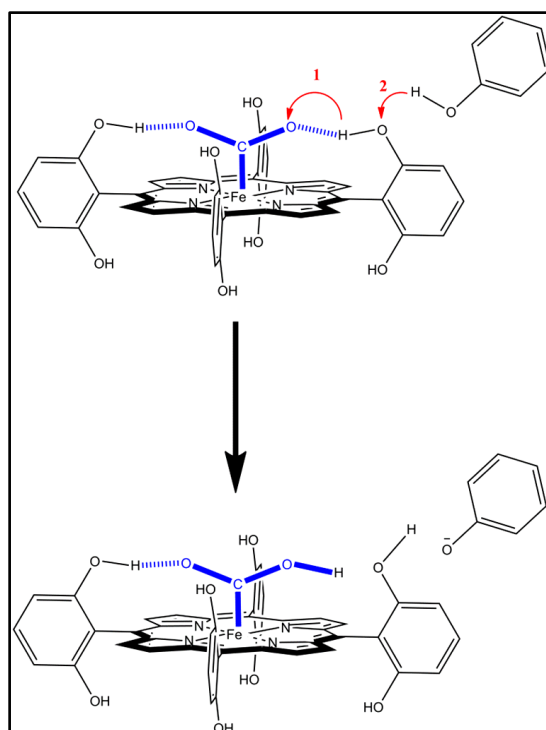


Schéma IV.4. Schéma de l'étape de pré-protonation de l'adduit et de reprotonation de l'acide interne déprotonné. Les flèches rouges représentent les transferts de proton.

L'adduit formé par addition du CO_2 sur $\text{Fe}(0)$ maintenant protonné, va pouvoir se réduire de manière plus aisée via l'injection d'un second électron au système à l'électrode. Cela va ainsi permettre la rupture de liaison C-O. Il est donc maintenant possible de s'intéresser à la vague catalytique et aux différents événements impliqués (un transfert d'électron, deux transferts de proton et une rupture de liaison carbone-oxygène) dans cette étape du processus catalytique, et plus précisément à la manière dont l'ensemble de ces événements sont couplés et ainsi comprendre le rôle des groupements phénoliques dans cette étape.

II.4. Un second transfert d'électron concerté avec un transfert de proton et la rupture d'une liaison carbone-oxygène

Dans le mécanisme global proposé dans le schéma IV.2, toutes les étapes de la réaction sont caractérisées exceptée la dernière impliquant un transfert d'électron, deux transferts de proton et la rupture d'une liaison carbone-oxygène. A l'image de ce que nous avons réalisé précédemment nous allons chercher à déterminer le degré de concertation entre ces différents événements. Une représentation des vagues catalytiques à la manière de Tafel, c'est-à-dire du logarithme décimal du courant en fonction du potentiel, permet d'analyser l'augmentation du courant dans une zone de potentiel précise (après la pré-vague et avant le plateau). La pente du courant catalytique est inférieure à 1/60 mV, la cinétique de la réaction est donc contrôlée par un transfert d'électron à l'électrode dans cette zone de potentiel. Il est alors nécessaire d'introduire une constante de vitesse standard de transfert électronique $k_{s,2}$ et un coefficient de symétrie du transfert électronique α caractérisant la cinétique de ce transfert de charge. L'équation du courant pour la réaction catalytique (développé en annexe 3) prend alors la forme suivante (expression IV.5) :

$$i = \frac{i_{pl}}{1 + \exp \left[\alpha \frac{F}{RT} (E - E_{1/2}) \right]} \quad \text{IV.5}$$

où i_{pl} est exprimé par l'expression IV.1, α est le facteur de symétrie du transfert électronique et $E_{1/2}$ est donné par l'expression IV.6 :

$$E_{1/2} = \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log k_f^{2nd ET} - \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log \left(\frac{i_{pl}}{2FSC_{cat}^0} \right) \quad \text{IV.6}$$

où $k_f^{2nd ET} = k_{s,2} \exp(\alpha_2 FE_2^0 / RT)$ est l'expression de la constante de transfert électronique aller. Une autre représentation possible du courant (IV.5) consiste à tracer le logarithme décimal de celui-ci (expression IV.7) (figure IV.7) en fonction du potentiel :

$$\log i = \log i_{pl} - \alpha_2 \frac{F}{RT \ln 10} (E - E_{1/2}) \quad \text{IV.7}$$

L'injection de $E_{1/2}$ (expression IV.6) dans l'expression IV.7 permet d'obtenir l'expression suivante (IV.8) :

$$\log i = \log k_f^{2nd ET} + \log(2FSC_{cat}^0) - \frac{\alpha_2 F}{RT \ln 10} E \quad \text{IV.8}$$

Ces nouvelles représentations du courant catalytique vont être faites pour des vitesses allant de 5 à 30 V s⁻¹, vitesses de balayage pour lesquelles la vague catalytique est le moins éloigné de la vague de forme sigmoïdale obtenue en régime stationnaire. La pente au pied des vagues est alors de $\frac{\alpha_2 F}{RT \ln 10}$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $\log k_f^{2nd ET} + \log(2FSC_{cat}^0)$. Il est donc possible d'accéder à la valeur de α_2 et de $k_f^{2nd ET}$ grâce à la droite moyennant l'ensemble de ces pieds puisque cette vague est insensible à la vitesse de balayage à son pied. Une moyenne réalisée sur l'ensemble des données permet de déterminer une valeur de α égale à 0,3 pour les deux catalyseurs. Ce coefficient de transfert nettement inférieur à 0,5 est caractéristique d'un **transfert d'électron dissociatif concerté**, c'est-à-dire que le transfert d'électron concerté avec la rupture d'une liaison carbone-oxygène du CO₂. Reste maintenant à déterminer si ce transfert d'électron dissociatif est concerté ou non avec un des transferts de proton, voire avec les deux.

Au vue de l'équation IV.8, il est possible de déterminer $k_f^{2nd ET}$ par extrapolation de la droite de type Tafel, passant par l'ensemble des pieds de vague en $E = 0$ V vs. ENH. Il nous paraît plus judicieux de déterminer cette valeur plus directement en utilisant l'intersection de cette droite avec un axe horizontal obtenu pour $\log i = 2$ soit $i = 100 \mu A$, ce qui nous permet de ne pas être gêné par la pré-vague. La détermination de $k_f^{2nd ET}$ se fait de la manière suivante (expression IV.9) :

$$\log k_f^{2nd ET} = \frac{\alpha_2 F}{RT \ln 10} E_{(i=100 \mu A)} + \log(100 \mu A) - \log(2FSC_{cat}^0) \quad \text{IV.9}$$

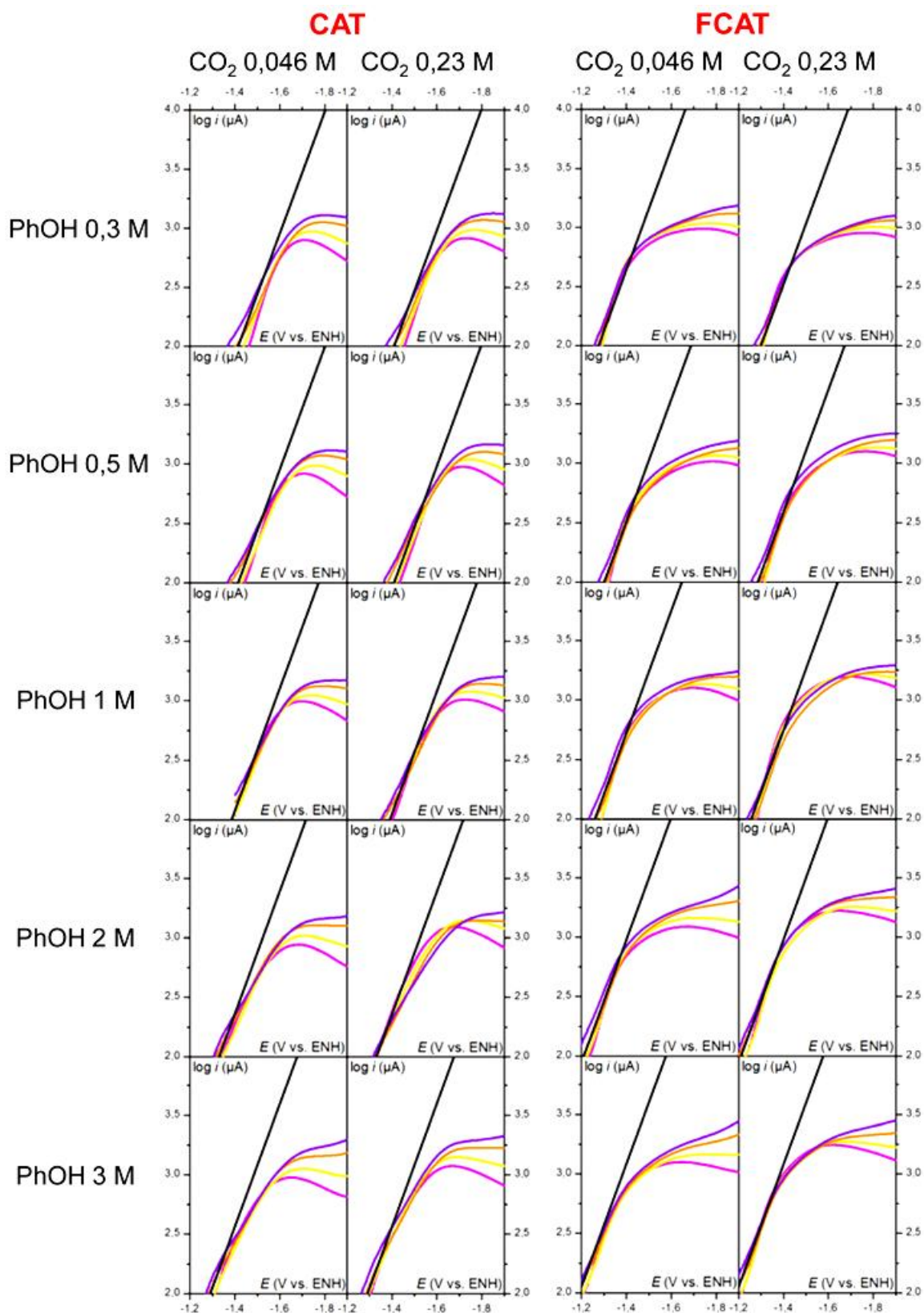


Figure IV.7. Représentations des vagues catalytiques à la manière des droites de Tafel (logarithme décimal du courant en fonction du potentiel). Colonne de gauche : analyse des vagues de CAT pour deux concentrations de CO₂ (0,046 M à gauche et 0,23 M à droite) pour des vitesses de balayage croissantes (V s⁻¹) : 5 (magenta), 10 (jaune), 20 (orange) et 30 (violet) ; de haut en bas : concentration de phénol croissante. Colonne de droite : FCAT dans les mêmes conditions que celles décrites pour CAT. Noire : Droite de pente 0,3 moyennant l'ensemble des pieds de vague.

La variation de $E_{(i=100 \mu A)}$ et de $\log k_f^{2nd ET}$ avec la concentration de phénol exogène est tracée sur la figure IV.8.

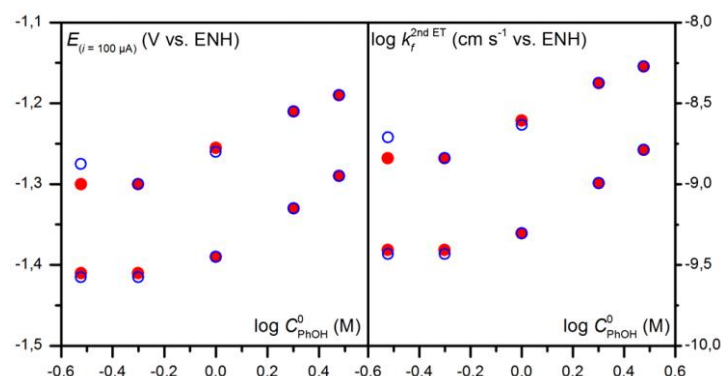


Figure IV.8. Potentiels pour $i = 100 \mu A$ (gauche) et constantes de vitesse du second transfert électronique (droite) en fonction de la concentration en phénol libre en solution à différentes concentrations de CO_2 (points rouges : $[CO_2] = 0,23 M$; ronds bleus : $[CO_2] = 0,046 M$). La série de points en haut de la figure correspond au FCAT et celle du bas au CAT.

Pour les faibles concentrations en phénol exogène, la constante de vitesse du transfert électronique est constante puis augmente aux concentrations les plus élevées. La constance de $k_f^{2nd ET}$ pour les faibles concentrations en phénol montre que, dans ces conditions, le transfert du proton provenant du phénol exogène n'est pas impliqué dans l'étape cinétiquement déterminante. Cependant il est envisageable qu'un **transfert de proton provenant du phénol interne**, de part sa proximité avec le CO_2 et sa concentration locale importante, soit **concerté** avec le transfert d'électron dissociatif concerté. Le reprotonation du phénolate produit a alors lieu de manière séquentielle, dans un second temps. Lorsque la concentration en phénol augmente, la constante $k_f^{2nd ET}$ augmente. Ceci montre l'implication du transfert de proton provenant du phénol exogène dans l'étape cinétiquement déterminante. Il est alors fort probable que la **reprotonation du phénolate** ait lieu de manière **concertée** avec le transfert d'électron, la rupture de liaison carbone-oxygène et le transfert de proton à partir du phénol interne vers l'oxygène du CO_2 . Cette voie est donc plus probable que celle n'impliquant pas le phénol interne. En effet, il est nettement plus probable qu'un premier transfert de proton ait lieu à partir du phénol interne puisqu'il est très proche de l'oxygène du CO_2 à protonner. Un tel mécanisme impliquant un transfert d'électron concerté avec une rupture de liaison et deux transferts de proton est déjà connue notamment dans l'oxydation des phénols assistée par une fonction basique à proximité, la fonction phénol sert alors de relais pour les protons.^{115,116,117}

Pour résumer, la faible valeur du coefficient de symétrie du transfert électronique, nettement inférieur à 0,5 puisqu'il est égal à 0,3 pour CAT et FCAT, nous indique clairement que le transfert électronique implique une forte réorganisation. Il s'agit d'un indice nous permettant d'affirmer que le transfert d'électron est concerté avec la rupture d'une liaison entre atomes lourds.⁴³ Il s'agit donc de la rupture de la liaison entre l'atome de carbone et un atome d'oxygène du CO₂. L'évolution de $k_f^{2nd ET}$ nous permet de conclure quant à la concertation d'un transfert de proton à partir du phénol interne vers un atome d'oxygène du CO₂ pour les faibles concentrations en phénol exogène avec le transfert d'électron dissociatif. Aussi lorsque la concentration en phénol exogène devient grande, le reprotonation du phénol interne ayant cédé son proton à un des atomes d'oxygène du CO₂ est aussi concertée avec le transfert d'électron, la rupture de liaison carbone-oxygène et le transfert de proton de l'acide interne vers l'oxygène du CO₂. CO est alors libéré spontanément car on se retrouve en présence de Fe(I)CO, étant donné le peu d'affinité entre le Fe(I) et le CO, la dissociation homolytique de la liaison est donc spontanée. Il est possible de représenter cette étape totalement concertée de manière schématique (schéma IV.5).

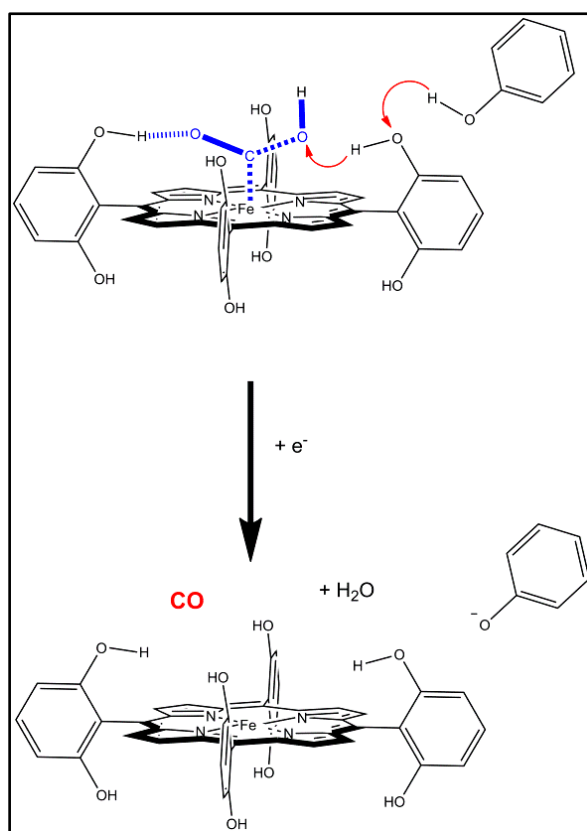


Schéma IV.5. Schéma de l'étape de rupture de liaison C-O. Les flèches rouges représentent les transferts de proton et les liaisons bleues en gras et en pointillé, les liaisons qui vont être rompues.

Malgré l'implication de deux transferts de proton dans l'étape cinétiquement déterminante et de deux autres lors de la protonation de l'adduit, aucun effet cinétique isotopique significatif n'est observé lorsque l'on compare les voltammétries cycliques en présence de 3 M de phénol et de phénol deutéré à 30 V s^{-1} (figure IV.9).

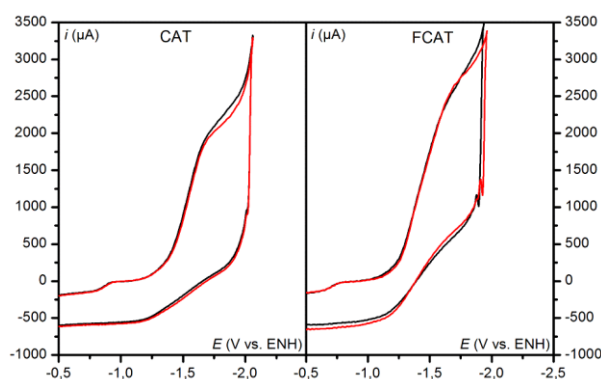


Figure IV.9. Voltammogrammes de CAT (1mM, gauche) et de FCAT (1mM, droite) dans le DMF en présence de 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, de CO_2 (0,23 M) et de 3 M de PhOH (noir) ou de PhOD (rouge), électrode de travail : carbone vitreux (diamètre : 3 mm), $T = 21^\circ \text{C}$. Vitesse de balayage : 30 V s^{-1} .

Cette absence d'effet cinétique isotopique observable indique que toutes les étapes impliquant un transfert de proton sont insensibles au changement d'isotope.

Intéressons nous d'abord au pied de la vague catalytique, la cinétique est contrôlée par l'étape de transfert d'électron dissociatif concerté avec un, voire deux transferts de proton. Cette étape est thermodynamiquement très favorable et possède une très grande force motrice. Comme dans le cas des peroxydes organiques développés au chapitre I, cette grande force motrice implique une forte ressemblance entre l'état initial et l'état de transition, c'est pourquoi cette étape est insensible au changement d'isotope.

En ce qui concerne le plateau, la cinétique de celui-ci est contrôlée par l'équation IV.2 reflétant la cinétique des étapes de pré-protonation de l'adduit et de reprotonation du phénol interne par le phénol exogène. Il est possible d'extraire deux cas limites de cette constante de vitesse. Dans les résultats présentés ci-dessus la concentration en phénol est grande donc $k_{2,app} = k_{2,1}$. L'étape de protonation de l'adduit est thermodynamiquement très défavorable, l'étape retour est donc très favorable et sans barrière d'activation. La constante $k_{2,1}$ dépend donc uniquement de la force motrice dépendant elle-même des pK des acides impliqués. Les

deux pK impliqués évoluant de la même manière lors du changement d'isotope, la constante de vitesse est donc insensible à la substitution isotopique et $k_{2,app}$ reste constante. Cette explication reste valable si on se place dans la situation où la concentration en phénol est faible. La constante de vitesse est alors définie comme suit : $k_{2,app} = (k_{2,1} / k_{-2,1})k_{2,2}C_{PhOH}^0$. La constante de vitesse aller de protonation de l'adduit et la constante retour, dépendantes des pK des acides, vont évoluer de la même manière lors du changement d'isotope. La même explication peut être avancée pour $k_{2,2}$. La force motrice de la réaction sera la même avec l'un ou l'autre des isotopes et la cinétique globale ne sera pas impactée par la substitution isotopique.

L'ensemble des étapes de ce mécanisme est donc insensible au changement d'isotope, c'est pourquoi aucun effet cinétique isotopique substantiel n'est observable.

Le mécanisme proposé au schéma IV.2. est donc le mécanisme mis en jeu dans la réduction du CO₂ en CO catalysée par CAT et FCAT. Les différents événements impliqués dans la dernière étape (un transfert d'électron, une rupture de liaison et un transfert de proton) sont couplés de manière totalement concertée, aux fortes concentrations en phénol un second transfert de proton est en plus concerté avec les trois autres événements. L'ensemble des constantes cinétiques et thermodynamiques relatives au mécanisme global est résumé dans le tableau suivant (tableau IV.3.) :

Réactions	CAT	FCAT
$\begin{array}{c} \text{Fe(I)} + \text{e}^- \\ \updownarrow \\ \text{Fe(0)} \end{array}$ $E_1^0 \text{ (V vs. ENH)}$ α_1 $k_{s,1} \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$	-1,335 0,5 0,0125	-1,265 0,5 0,03
$\begin{array}{c} \text{Fe(0)} + \text{CO}_2 \\ \updownarrow \\ \text{Fe(I)CO}_2^{\bullet-} \end{array}$ $k_1 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$> 5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$
$\begin{array}{c} \text{Fe(I)CO}_2^{\bullet-} + \text{PhOH} \\ \downarrow \\ \text{Fe(I)CO}_2\text{H} + \text{PhO}^- \end{array}$ $(k_{2,1}/k_{2,1}) k_{2,2} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ $k_{2,1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	- $7 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$ $3 \cdot 10^4$
$\begin{array}{c} \text{Fe(I)CO}_2\text{H} + \text{PhOH} + \text{e}^- \\ \downarrow \\ \text{Fe(I)} + \text{CO} + \text{PhO}^- + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ α_2 $\log k_f^{2\text{nd ET}}$	0,3 Voir figure IV.8.	

Tableau IV.3. Récapitulatif de l'ensemble des constantes cinétiques et thermodynamiques de chacune des étapes du mécanisme de la réduction du CO_2 en CO catalysée par CAT et FCAT.

L'ensemble des données issues des résultats expérimentaux vont nous permettre de simuler l'ensemble de la vague catalytique. Afin de s'approcher des conditions permettant d'obtenir la vague de forme sigmoïdale, les simulations sont effectuées à une vitesse de balayage de 20 V s^{-1} et nous ont permis d'obtenir les courbes noires de la figure IV.4 (page122). Ces simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux et viennent confirmer le mécanisme global proposé, et notamment la concertation totale des différents événements impliqués dans l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme.

III. Conclusion

L'analyse des voltammogrammes en fonction de la concentration en substrat (CO_2) et en co-substrat (phénol) en fonction de la vitesse de balayage a permis de mettre en lumière le mécanisme global de la réduction du CO_2 en CO catalysée par CAT et FCAT (schéma IV.6).

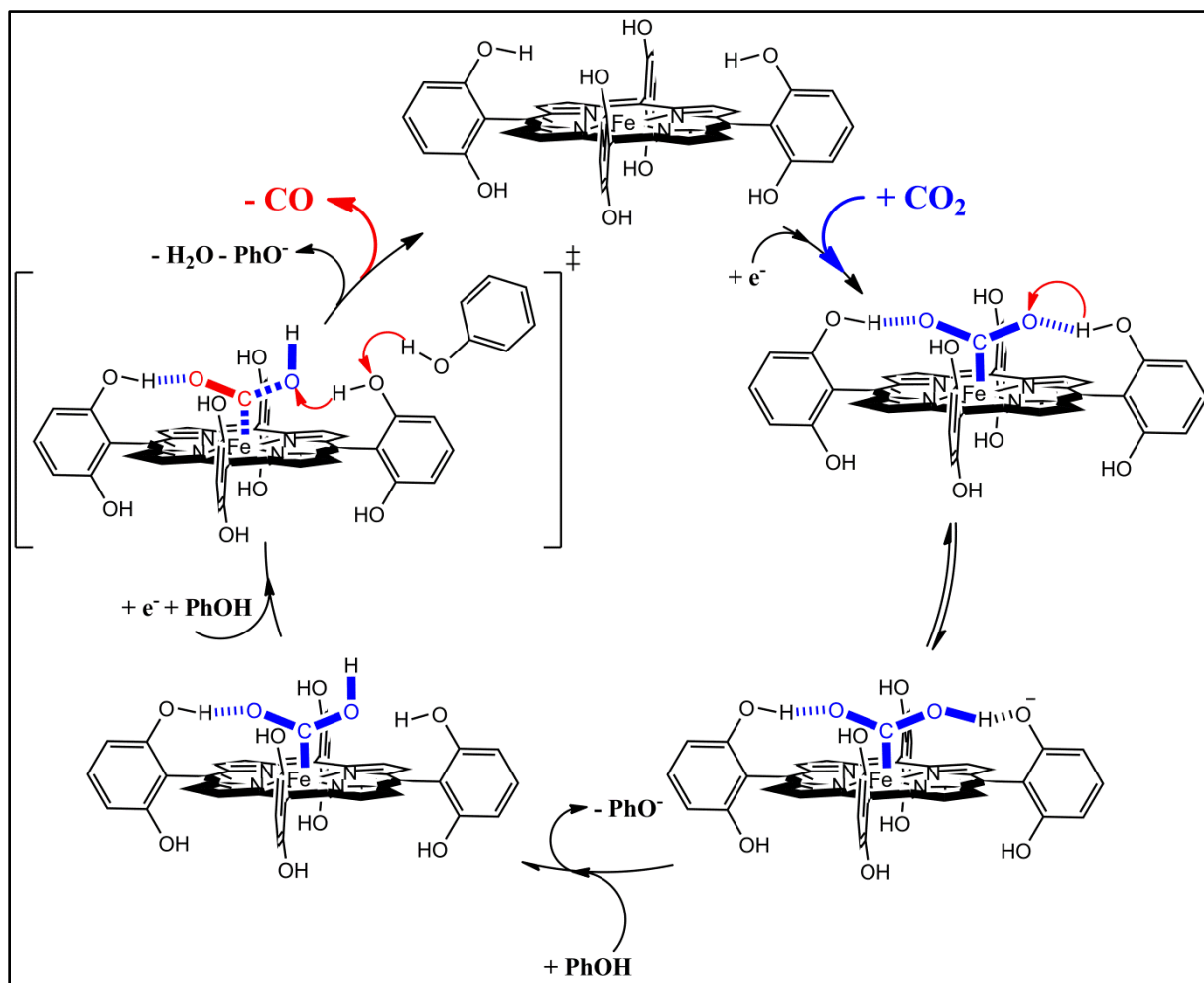


Schéma IV.6. Schéma simplifié du cycle catalytique.

En raison d'une pré-vague au pied de la vague catalytique, il n'a pas été possible d'utiliser la méthode du pied de vague pour pouvoir extraire les différentes informations cinétiques des voltammogrammes. Il a été nécessaire d'extraire des différentes zones des voltammogrammes (figure IV.10) un maximum d'informations cinétiques via une stratégie consistant en une étude systématique de la réaction en présence de différentes concentrations en substrat (CO_2) et en co-substrat (phénol) à différentes vitesses de balayage.

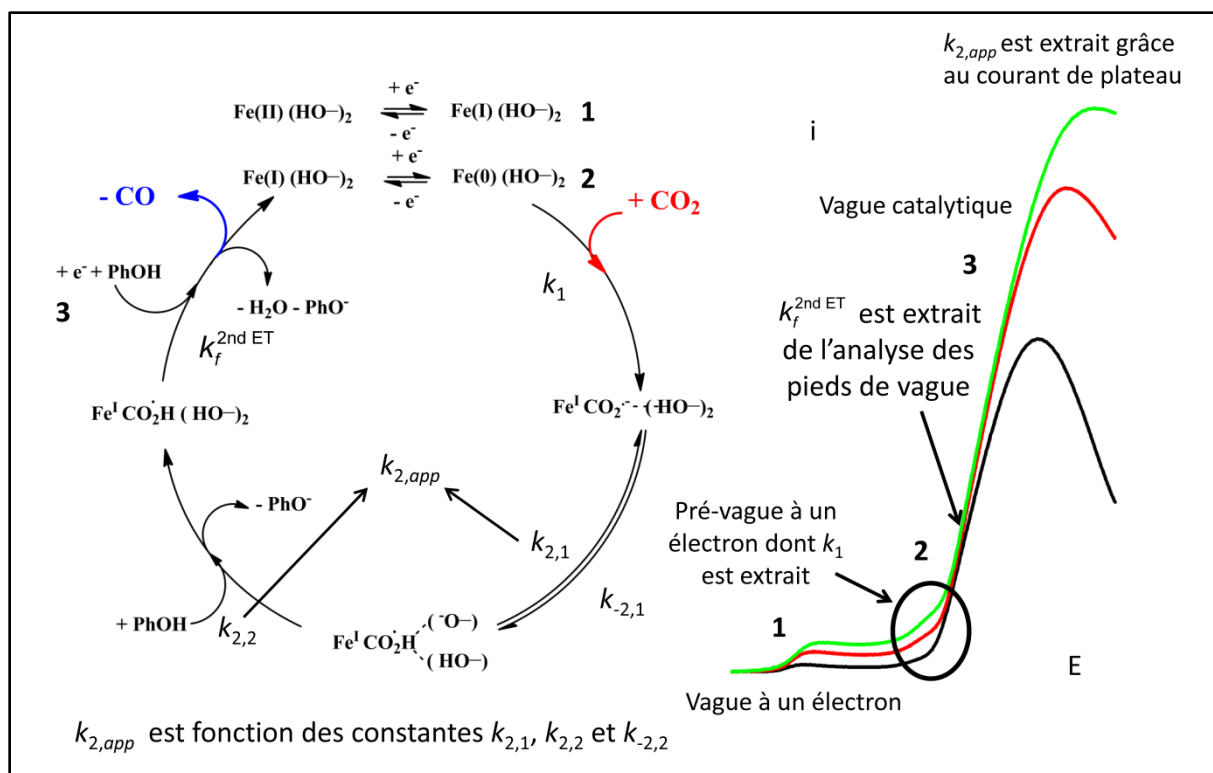


Figure IV.10. Cycle catalytique simplifié présentant les différentes constantes de vitesse associées au mécanisme et la façon dont elles ont été extraites des voltammogrammes.

Cette étude mécanistique a révélé que les groupements phénoliques jouent plusieurs rôles dans le mécanisme réactionnel. Tout d'abord ils permettent une **stabilisation** importante de l'intermédiaire par des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène du CO_2 (premier rôle), ce qui rend la formation de l'adduit plus facile. Cependant cette stabilisation importante de l'intermédiaire à un prix : il est nécessaire d'injecter **un second électron** au système pour démarrer la catalyse. Cependant grâce à une **pré-protonation** de l'adduit par un des phénols internes (second rôle), il s'avère que l'injection de ce second électron n'est pas si difficile car ce transfert électronique s'effectue à un potentiel proche du potentiel de formation de l'adduit. Le phénol exogène sert ici à reprotonner le phénolate ainsi produit sur la molécule. Le **second transfert d'électron** qui permet de boucler le cycle catalytique est à la fois **concerté avec la rupture de liaison carbone-oxygène et un transfert de proton**, proton qui provient du phénol interne (troisième rôle). Il s'agit là encore d'un exemple de mécanisme tout concerté. Il est de plus remarquable que le transfert d'électron, la coupure de liaison entre atomes lourds et le transfert de proton soient en plus **concertés avec la reprotonation du phénol interne** par le phénol libre en solution, lorsque celui-ci est en concentration importante. Les phénols

internes jouent à la fois un rôle de stabilisateur de l'adduit, de donneur de proton à la manière d'un relais favorisant une concertation totale du mécanisme.

Tous ces éléments font de CAT et FCAT des catalyseurs très efficaces pour la réduction du CO₂ en CO, la hauteur des vagues catalytiques en témoigne. De plus les électrolyses réalisées montrent leur sélectivité pour la production de CO. Il serait donc intéressant de faire une analyse comparative de ces catalyseurs tout d'abord entre eux puis avec ceux proposés dans la littérature pour pouvoir classer CAT et FCAT en terme d'efficacité. Dans le chapitre suivant, nous allons donc chercher à montrer comment il est possible d'analyser comparativement les catalyseurs entre eux dans un premier temps puis nous établirons un classement des différents catalyseurs moléculaires existants pour la réduction du CO₂ en CO.

Chapitre 5 : Analyse comparative de différents catalyseurs moléculaires homogènes pour la réduction sélective du CO₂ en CO. Discussion : les clefs d'une catalyse efficace

De nombreux catalyseurs moléculaires homogènes pour la réduction CO_2 en CO sont présentés dans la littérature.^{21, 42, 48, 53,69,70,71,118,119,120,121} Les classer en termes de performances les uns par rapport aux autres est un élément important reposant sur plusieurs facteurs tels que la sélectivité, la fréquence de renouvellement, la stabilité et la surtension. La définition de chacun de ces termes va tout d'abord se faire dans le cadre d'une réaction catalytique considérée comme simple définie de la manière suivante (schéma V.1) :

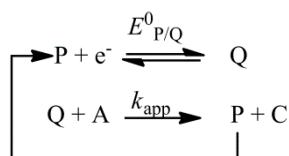


Schéma V.1. Schéma d'une réaction catalytique simple.

Le premier des critères est la **sélectivité** du catalyseur, en effet si celui-ci conduit à la formation d'autres produits que celui ciblé, alors il ne présentera que peu d'intérêt surtout si ceux-ci sont difficilement isolables (formation de deux gaz par exemple). A cet égard, la réduction du CO_2 peut mener à de nombreux produits de réduction (tableau II.1) dont chacun possède une utilité propre, et l'obtention d'un mélange de ceux-ci nécessite de les séparer. Un catalyseur produisant un seul produit présente donc plus d'intérêt, aucune étape de séparation n'est alors nécessaire. Toutefois dans certains cas, la formation de plusieurs produits peut s'avérer intéressante, par exemple la réduction du CO_2 en CO assistée par des acides en présence de complexes de métaux de transition implique une compétition entre la réduction du CO_2 en CO et la réduction de l'acide en dihydrogène. Le CO et H_2 sont les réactifs dans le procédé Fischer-Tropsch et permettent dans des proportions stœchiométriques précises de former des carburants synthétiques.^{122,123} L'objectif est alors de pouvoir contrôler les proportions de chacun de ces produits.

La **fréquence de renouvellement** aussi appelée *TOF* (pour *turnover frequency*) permet de juger de l'efficacité du catalyseur, plus celle-ci est grande plus la catalyse est efficace. Cette fréquence de renouvellement est généralement définie de la manière suivante (expression V.1) :

$$TOF = \frac{N_{\text{produit}}}{N_{\text{catalyseur}}} \quad \text{V.1}$$

où N_{produit} est le nombre de moles de produit formé par unité de temps et $N_{\text{catalyseur}}$ est le nombre total de moles de catalyseur présent en solution.

Cette définition est donc liée au nombre de moles de catalyseur présent dans l'ensemble de la solution, ce qui n'a pas vraiment de sens physique dans le cadre d'une réaction catalytique électrochimique puisque la grandeur obtenue dépend alors de la constante de cellule S/V . Or, l'efficacité intrinsèque d'un catalyseur ne peut dépendre de la géométrie de la cellule d'électrolyse utilisée. Pour que celle-ci ait physiquement un sens, elle doit seulement prendre en compte la part de catalyseur actif participant à la réaction catalytique. La définition de cette part de catalyseur actif est décrite plus loin dans ce chapitre.

Par ailleurs la *TOF* dépend du potentiel auquel elle est déterminée. Certains déterminent la fréquence de renouvellement au potentiel de commencement de la catalyse, d'autres la déterminent au sommet de la vague catalytique où le courant est maximum et d'autres pour un potentiel où le courant catalytique est égal à la moitié du courant maximum.^{124,125,126,127,128} Le potentiel auquel est déterminée la fréquence de renouvellement paraît alors être une notion totalement subjective. Cette valeur de potentiel fixée par l'expérimentateur peut être convertie en **surtension**, qui est définie comme étant la différence de potentiel entre le potentiel d'électrode E et le potentiel standard de la réaction catalysée $E_{A/C}^{0,ap}$ (expression V.2) :

$$\eta = E_{A/C}^{0,ap} - E \quad \text{V.2}$$

En fait, la fréquence de renouvellement (*TOF*) et la surtension η sont intimement liées et indissociables, c'est pourquoi il est important de relier correctement ces deux grandeurs comme cela va être fait ci-après.

Pour finir, un dernier point important permet aussi de juger les performances d'un catalyseur, il s'agit du **nombre de renouvellements** aussi appelé *TON* (pour *turnover number*) définit de la manière suivante (expression V.3) :

$$TON = TOF * t \quad \text{V.3}$$

Il suffit de multiplier la *TOF* par le temps, cependant ceci est uniquement valable si le catalyseur est stable dans le temps. Si celui-ci se dégrade progressivement alors l'expression précédente n'a plus de sens. Dans ce cas on détermine le nombre moyen de cycles que chaque molécule de catalyseur effectue jusqu'à sa dégradation.

I. La fréquence de renouvellement de cycle (TOF) et le nombre de cycles (TON)

Nous nous plaçons toujours dans le cadre d'une réaction catalytique simple définie dans le schéma V.1. La réaction catalytique est considérée comme rapide et irréversible et les conditions sont dites de « cinétique pure ». Si la consommation du substrat est négligeable alors au lieu de la vague nernstienne à un électron (courbe noire figure V.1) proportionnelle à \sqrt{v} (v est la vitesse de balayage) on obtient une vague de forme sigmoïdale indépendante de la vitesse de balayage (courbe rouge figure V.1).⁷⁷

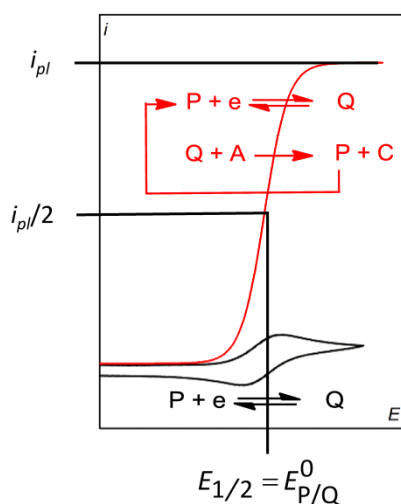


Figure V.1. Voltammogrammes d'un transfert électronique rapide (noir) et d'une réaction catalytique simple (rouge) avec une étape de fermeture de cycle rapide et irréversible (cas où la consommation du substrat est négligeable).

L'équation du courant de la vague catalytique est donnée par l'expression V.4 :

$$i = \frac{i_{pl}}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right)} \quad \text{V.4}$$

où F est la constante de Faraday, R la constante de gaz parfaits, T la température, $E_{1/2} = E_{P/Q}^0$ le potentiel standard du couple P/Q et $i_{pl} = FSC_P^0\sqrt{D_{cat}}\sqrt{k_{app}C_A^0}$ où S est la surface d'électrode,

C_p^0 et D_{cat} sont respectivement la concentration initiale et le coefficient de diffusion du catalyseur, k_{app} la constante de vitesse de la réaction et C_A^0 la concentration initiale de substrat.

La définition de la **fréquence de renouvellement** que l'on propose est donc la suivante (expression V.5)⁵² :

$$TOF = \frac{N_{produit}}{N_{catalyseur\ actif}} \quad V.5$$

où $N_{produit}$ représente toujours le nombre de mol de produit formé par unité de temps et $N_{catalyseur\ actif}$ représente le nombre de mole de **catalyseur actif**. Il est donc nécessaire de définir cette quantité de catalyseur actif (Q).

Pour un transfert électronique le profil de concentration de Q est représenté dans la figure V.2 (courbe noire), il correspond à la couche de diffusion dont l'épaisseur est typiquement de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} cm. Dans le cas d'un système catalytique simple alors le profil de concentration de Q (courbe rouge figure V.2) est différent et est régi par l'équation V.6 :

$$C_Q(x) = C_Q^0 \exp\left(-\sqrt{\frac{k_{app} C_A^0}{D_{cat}}}\right) \quad V.6$$

La couche contenant Q est alors appelée couche de réaction et son épaisseur est plus fine que la couche de diffusion précédemment décrite. L'épaisseur de celle-ci est approximativement estimée à $\sqrt{D_{cat} / k_{app} C_A^0}$ soit (pour un cas classique où $k_{app} C_A^0 = 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $D_{cat} = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) une valeur de 10^{-6} cm environ 1000 à 10000 fois plus petite que l'épaisseur de la couche de diffusion pour un transfert électronique.

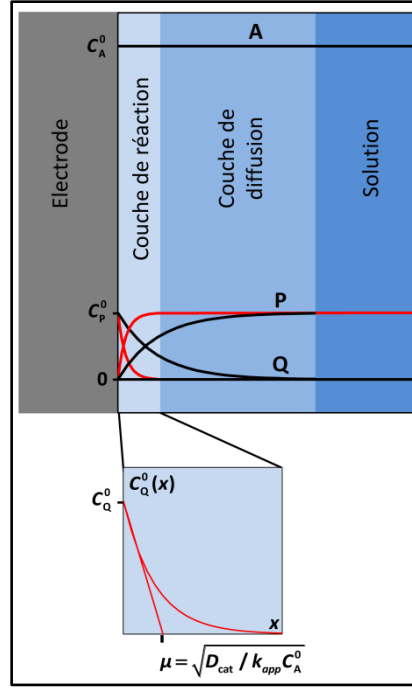


Figure V.2. Profils de concentration pour un transfert électronique nernstien (noir) et pour une réaction catalytique rapide (rouge). Partie basse : estimation de l'épaisseur de la couche de réaction.

Il est maintenant possible de revenir à l'équation V.5 permettant de définir le TOF où N_{produit} est toujours défini de la même manière et $N_{\text{catalyseur actif}}$ est égal au nombre maximal de moles de catalyseur actif dans la couche de réaction. Ces deux termes sont respectivement définis par les expressions V.7 et V.8 :

$$N_{\text{produit}} = \frac{C_C^{\text{sol}} V}{t} = \frac{i}{F} = \frac{1}{F} \frac{i_{pl}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right]} \quad \text{V.7}$$

$$N_{\text{catalyseur actif}} = S \left[\int_0^\infty C_Q dx \right]_{E \rightarrow -\infty} = \frac{i_{pl}}{F k_{app} C_A^0} \quad \text{V.8}$$

Ainsi :

$$TOF = \frac{N_{\text{produit}}}{N_{\text{catalyseur actif}}} = \frac{k_{app} C_A^0}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right]} \quad \text{V.9}$$

En introduisant $TOF_{\max} = k_{app} C_A^0$ qui est la valeur maximale de la fréquence de renouvellement obtenue pour $E \rightarrow -\infty$ et la surtension η , $\eta = E_{A/C}^{0,ap} - E$, alors on obtient l'expression suivante (V.10) :

$$TOF = \frac{TOF_{\max}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{A/C}^{0,ap} - E_{1/2})\right] \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta\right)} \quad \text{V.10}$$

Cette expression nous permet de relier la TOF à la surtension, il est donc désormais possible de tracer à partir des voltammogrammes la courbe de la TOF en fonction de la surtension. Il s'agit d'une nouvelle représentation du voltammogramme dans laquelle la TOF est exprimée en logarithme décimal à la manière des courbes de Tafel (figure V.3).

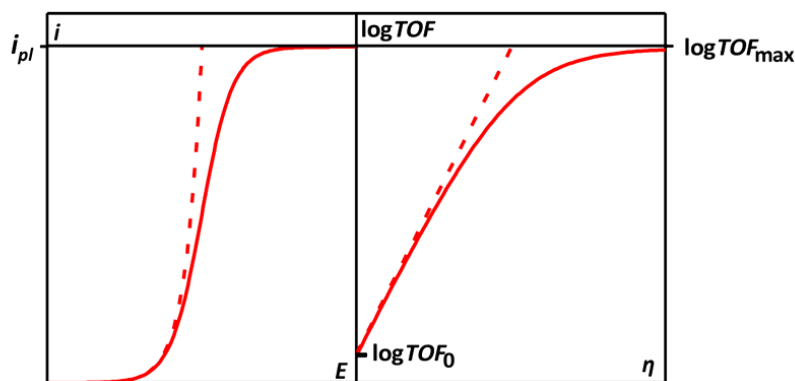


Figure V.3. Passage d'une vague catalytique dans des conditions de « cinétique pure » à la représentation du TOF en fonction de la surtension.

La courbe reliant la surtension au logarithme décimal de la TOF possède deux asymptotes. Pour les surtensions élevées alors l'exponentielle décroissante du dénominateur tend vers 0 et est négligeable face au 1, donc $\log TOF = \log TOF_{\max}$. Pour les faibles surtensions, le 1 est alors négligeable face à l'exponentielle du dénominateur alors après transformation on obtient l'expression :

$$\log TOF = \log TOF_{\max} - \frac{F}{RT \ln 10} (E_{A/C}^{0,ap} - E_{1/2}) + \frac{F}{RT \ln 10} \eta = \log TOF_0 + \frac{F}{RT \ln 10} \eta \quad \text{V.11}$$

où $TOF_0 = TOF_{\max} \exp \left[-\frac{F}{RT \ln 10} (E_{A/C}^{0,ap} - E_{1/2}) \right]$ et correspond à la fréquence de renouvellement lorsque la surtension est nulle.

Ces courbes représentant la *TOF* en fonction de la surtension peuvent donc être extraites des voltammogrammes expérimentaux, mais il est aussi envisageable de les tracer point par point via une série d'électrolyses préparatives à différentes surtensions. Cependant celles-ci vont essentiellement nous permettre de vérifier la nature et la quantité des produits formés pour des raisons développées plus tard, on privilégiera alors l'utilisation des voltammogrammes qui nous permettent un accès direct à l'ensemble de la courbe.

Nous nous sommes placés ici dans un cas où la vague catalytique est obtenue en conditions de « cinétique pure » et lorsque la consommation du substrat est négligeable. Comme il a été montré au chapitre II, des phénomènes secondaires tels que la consommation du substrat, l'inhibition de la surface par le produit ou la désactivation du catalyseur peuvent impacter les réponses obtenues en voltamétrie cyclique, les vagues ont alors une forme de pic. Il n'est pas possible d'ignorer ces phénomènes, ceci est malheureusement le cas dans de nombreuses études où la constante de vitesse est extraite des courants de pic. Ceci n'a pas vraiment de sens car la constante de vitesse alors extraite du pic varie avec la vitesse de balayage. L'impact des phénomènes secondaires diminue plus le balayage est rapide puisque la charge passée à travers l'électrode diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage.⁷⁵ Cela nous amène à réaliser nos études pour des vitesses de balayage croissantes comme dans le chapitre 4. L'augmentation de celle-ci permet alors de retrouver une vague avec une forme de plateau d'où la constante de vitesse pourra être extraite. Une autre solution consiste, lorsqu'il n'est pas possible de s'affranchir suffisamment des phénomènes secondaires, en une étude des pieds des vagues catalytiques à l'image de ce qui a été réalisé dans le chapitre 2. Il devient alors possible d'extraire la constante de vitesse apparente du processus catalytique. Cependant, comme il a été vu au chapitre 4, la méthode d'analyse du pied de vague n'est pas toujours applicable.

Le tracé des courbes représentant la fréquence de renouvellement en fonction de la surtension va nous permettre d'analyser comparativement les catalyseurs. Un bon catalyseur se situera dans le coin supérieur gauche et un mauvais dans le coin inférieur droit. L'avantage de cette approche est qu'elle permet de comparer les catalyseurs sur leurs propriétés intrinsèques.

Quelque soit le mécanisme suivi, l'expression de la *TOF* via l'expression V.10 définie dans le cadre d'une réaction catalytique simple est formellement valable à condition que les transferts électroniques mis en jeu soient nernstiens. Si le mécanisme est plus complexe, ce qui est très souvent le cas, c'est-à-dire si plusieurs transferts électroniques et plusieurs étapes chimiques sont associés alors les expressions de TOF_{\max} et $E_{1/2}$ seront à redéfinir. Récemment un article a mis en lumière l'expression des différents TOF_{\max} et $E_{1/2}$ pour l'ensemble des mécanismes de catalyse homogène impliquant deux transferts électroniques (homogène et hétérogène) et deux étapes chimiques (chacune de ces étapes pouvant être un ensemble de réactions chimiques).¹²⁹ Ces différents mécanismes portent des acronymes composés de E (transfert électronique à l'électrode), E' (transfert électronique en solution) et de C (étape chimique). L'étude mécanistique de la réaction catalytique est donc indispensable pour permettre une bonne définition de la *TOF*, mais surtout une bonne définition de TOF_{\max} et $E_{1/2}$.

Ayant précédemment (chapitre 4) déterminé les mécanismes réactionnels pour CAT et FCAT nous pouvons déterminer l'expression de la *TOF* pour ces deux catalyseurs. Le mécanisme suivi est de type ECCE où le second transfert d'électron est plus difficile que le premier et a lieu à l'électrode (schéma V.2).

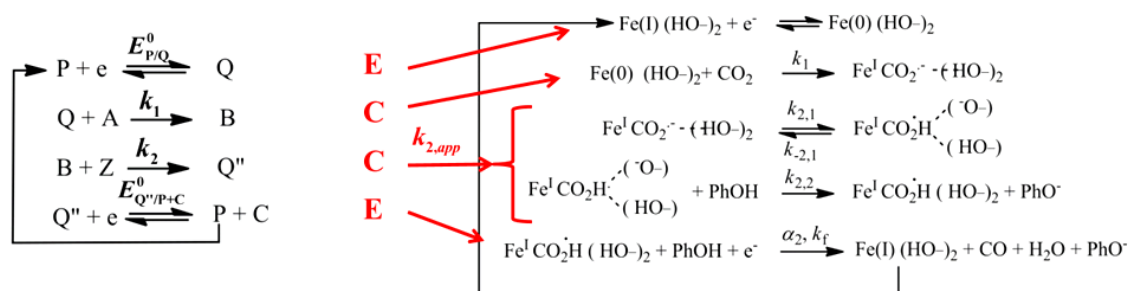


Schéma V.2. Mécanisme général ECCE où le second transfert d'électron est plus difficile que le premier (gauche) et adaptation au cas de CAT et FCAT (droite)

Dans le cadre du mécanisme considéré ici, l'équation du courant est donnée par l'expression V.12,¹²⁹ cette expression est différente de l'équation du courant (V.4) donnée précédemment car il est nécessaire de prendre en compte la lenteur du second transfert électronique, ce qui se manifeste par l'introduction de α , le coefficient de transfert électronique.

$$i \approx \frac{i_{pl}}{1 + \exp\left(\frac{\alpha F}{RT}(E - E_{1/2})\right)} \quad \text{V.12}$$

où

$$i_{pl} = 2FSC_P^0 \sqrt{D_{cat}} \frac{\sqrt{k_1 C_A^0}}{1 + \frac{\sqrt{k_1 C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}} \left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1 C_A^0}}\right) \left[1 + \frac{k_{2,app}}{k_{2,2} C_Z^0}\right]}} \quad \text{V.13}$$

et

$$E_{1/2} = E_{Q^*/P+C}^0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln k_s - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i_{pl}}{2FSC_{cat}^0} \right) \quad \text{V.14}$$

où les expressions V.13 et V.14 définissent respectivement i_{pl} et $E_{1/2}$ dans le cadre d'un mécanisme ECCE.¹²⁹ Le dernier transfert d'électron est dissociatif, donc il ne suit plus une loi de Nernst mais une loi cinétique de type Butler Volmer caractérisée par le potentiel standard du couple, $E_{Q^*/P+C}^0$, mais aussi par une constante de vitesse standard de transfert électronique k_s et un coefficient de transfert α .

Il est alors possible d'adapter les deux expressions au cas de CAT et FCAT pour obtenir les équations V.15 et V.16 :

$$i_{pl} = 2FSC_P^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 [CO_2]} \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{k_1 [CO_2]}}{\sqrt{k_{2,app}} \left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1 [CO_2]}}\right) \left[1 + \frac{k_{2,app}}{k_{2,2} C_Z^0}\right]}} \quad \text{V.15}$$

$$E_{1/2} = \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log k_f - \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log \left(\frac{\sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 [\text{CO}_2]}}{1 + \frac{\sqrt{k_1 [\text{CO}_2]}}{\sqrt{k_{2,app}} \left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1 [\text{CO}_2]}} \right)} \left[1 + \frac{k_{2,app}}{k_{2,2} [\text{PhOH}]} \right]} \right) \quad \text{V.16}$$

où $k_{2,app} = \frac{k_{2,1} k_{2,2} [\text{PhOH}]}{k_{-2,1} + k_{2,2} [\text{PhOH}]}$, $k_f = k_s \exp\left(\frac{\alpha F E^0}{RT}\right)$ et $\frac{k_{2,app}}{k_{2,2} [\text{PhOH}]} \approx 0$. L'expression de $E_{1/2}$

(V.16) peut alors se simplifier et permet l'obtention de l'expression suivante (V.17) :

$$E_{1/2} = \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log k_f - \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log \left(\frac{i_{pl}}{2 F S C_p^0} \right) \quad \text{V.17}$$

On peut exprimer le logarithme décimal de la *TOF* (expression V.18). La présence de α_2 et le coefficient de transfert du second transfert électronique sont caractéristiques du transfert électronique lent.

$$\log TOF = \log TOF_{\max} + \log \left(\frac{1}{1 + \frac{i_{pl}}{2 F S C_{cat}^0 k_s} \exp\left[\frac{\alpha_2 F}{RT} (E - E_{Q^*/P+C}^0)\right] + \frac{i_{pl}}{2 F S C_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 [\text{CO}_2]}} \exp\left[\frac{F}{RT} (E - E_1^0)\right]} \right) \quad \text{V.18}$$

$$\text{où } TOF_{\max} = \frac{1}{\frac{1}{k_1 [\text{CO}_2]} + \frac{1}{k_{2,app}}}$$

Après avoir introduit la surtension η et le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ dans l'expression V.18, celle-ci mène à l'expression V.19 :

$$\log TOF = \log TOF_{\max} + \log \left(\frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\alpha_2 F}{RT} (E_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0 - \eta - E_{1/2})\right] + \frac{i_{pl}}{2 F S C_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 [\text{CO}_2]}} \exp\left[\frac{F}{RT} (E_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0 - \eta - E_1^0)\right]} \right) \quad \text{V.19}$$

La courbe représentant la fréquence de renouvellement en fonction de la surtension va alors présenter trois régimes :

- Au surtension importante, $\log TOF \approx \log TOF_{\max}$
- Au surtension intermédiaire, $\log TOF \approx \log TOF_{\max} - \frac{\alpha_2 F}{RT \ln 10} (E - E_{1/2})$
- Au faible surtension,

$$\log TOF = \log TOF_{\max} - \log \left(\frac{i_{pl}}{2FSC_{\text{cat}}^0 \sqrt{D_{\text{cat}}} \sqrt{k_1 [\text{CO}_2]}} \right) - \frac{F}{RT \ln 10} (E - E_1^0)$$

Toutes les constantes nécessaires pour déterminer la *TOF* en fonction de la surtension sont données dans le tableau IV.3, exceptée la valeur du potentiel standard du couple CO₂/CO dans le DMF. Celle-ci a été estimée via un cycle thermodynamique¹⁰⁹ (voir annexe 4) qui permet d'aboutir à $E_{\text{CO}_2/\text{CO},\text{DMF}}^0 = -0.69 \text{ V vs. ENH}$.

Toutes les données étant désormais connues, il est désormais possible d'établir la relation entre la *TOF* et la surtension pour CAT et FCAT pour différentes concentrations de phénol (figure V.4).

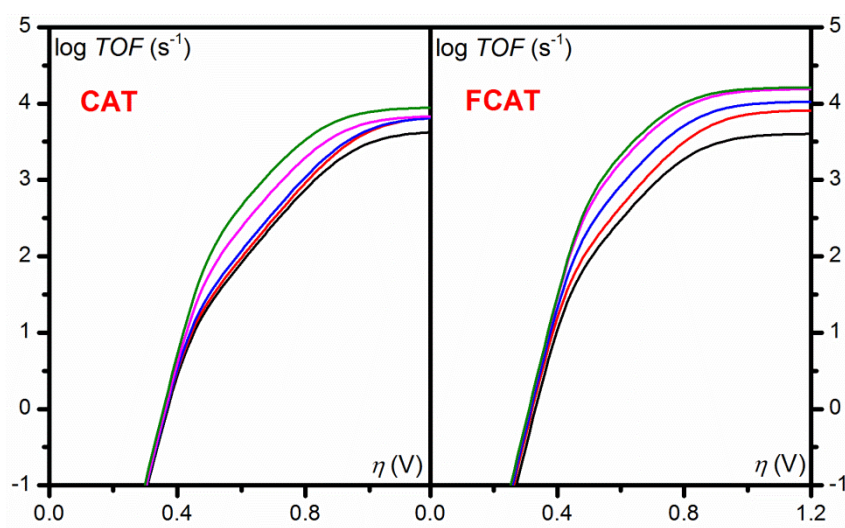


Figure V.4. Représentation de la fréquence de renouvellement en fonction de la surtension pour CAT et FCAT à différentes concentrations de phénol (en M) : 0,3 (noir), 0,5 (rouge), 1 (bleu), 2 (magenta) et 3 (vert).

La courbe représentant la fréquence de renouvellement en fonction de la surtension se déplace vers le haut et à gauche quand la concentration en phénol augmente. Cela signifie que CAT et FCAT sont de meilleurs catalyseurs lorsque la concentration en phénol est grande. Il est normal de vouloir se placer dans des conditions où le catalyseur est le plus efficace possible, c'est pourquoi pour la suite la comparaison va être effectuée en présence de 3 M de phénol. Il est donc désormais possible de comparer CAT et FCAT (figure V.5).

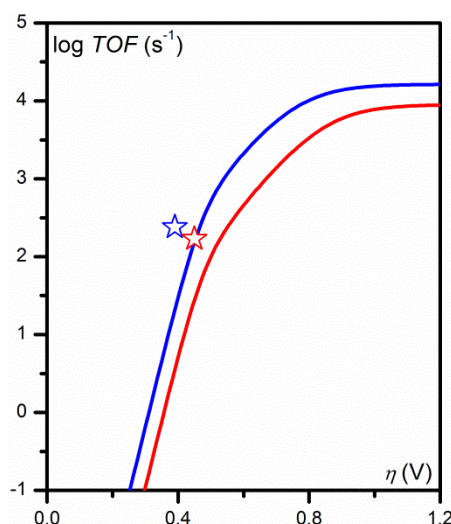


Figure V.5. Comparaison de CAT (rouge) et FCAT (bleu) en présence de 3 M de phénol grâce à la représentation de la fréquence de renouvellement en fonction de la surtension. Les étoiles (rouge pour CAT et bleu pour FCAT) correspondent aux électrolyses préparatives.

A la lumière de cette figure, il semble clair que FCAT est un meilleur catalyseur que CAT. En effet la fréquence de renouvellement est plus grande pour FCAT à toute surtension, et pour une même fréquence de renouvellement, la surtension appliquée pour FCAT est plus faible que pour CAT. Cela se pressentait à la vue des voltammogrammes (figure V.6) puisqu'à une même vitesse de balayage, ici $0,1 \text{ V s}^{-1}$, malgré les phénomènes secondaires, le courant au sommet des vagues catalytiques était plus important (respectivement 120 et 70 électrons pour FCAT et CAT) et le pied de vague sensiblement avancé vers les potentiels moins négatifs.

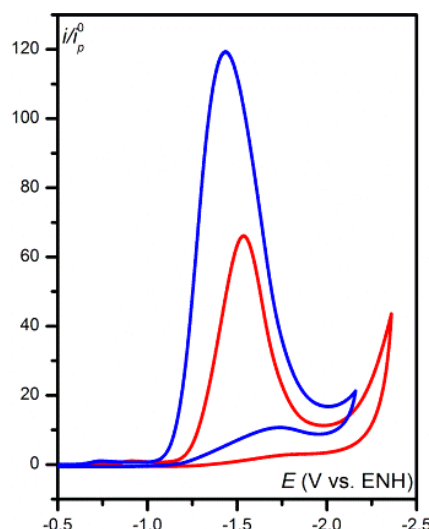


Figure V.6. Voltammogrammes de CAT (1 mM, bleu) et FCAT (1 mM, rouge) en présence de CO₂ (0,23 M) et de phénol (3 M) dans le DMF + 0,1 M *n*-Bu₄NPF₆ sur carbone vitreux (diamètre 3 mm). $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ et $T = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cette méthode va maintenant nous permettre de pouvoir comparer entre eux les différents catalyseurs moléculaires homogènes catalysant la réduction du CO₂ en CO, de manière précise et rigoureuse.

Comme indiqué au début de ce chapitre, en plus de la sélectivité, de la fréquence de renouvellement et de la surtension, qui sont en fait liées, un dernier paramètre permet de juger l'efficacité d'un catalyseur, il s'agit du nombre de renouvellement ou nombre de cycles moyens par molécule de catalyseur. Celui-ci est intimement lié à la stabilité du catalyseur. Un catalyseur effectuant très peu de cycle est évidemment peu intéressant. Cette valeur de nombre de cycles doit prendre en compte le nombre total de cycles jusqu'à la désactivation totale du catalyseur. Calculer ce nombre de cycles sur une période donnée n'a pas vraiment de sens, puisque pour une surtension légèrement différente celui-ci va varier car la fréquence de renouvellement sera différente, sauf si le catalyseur est stable pour une durée infinie, ce qui n'est que très rarement le cas. On effectue alors une électrolyse jusqu'à la désactivation totale du catalyseur, et le *TON* s'exprimera selon l'équation suivante (V.20) :

$$TON = \frac{N_{\text{produit}}}{N_{\text{catalyseur}}} \quad \text{V.20}$$

où N_{produit} est le nombre total de moles de produit formé et $N_{\text{catalyseur}}$ est le nombre total de moles de catalyseur, puisque celui-ci a été utilisé dans sa totalité.

La détermination du nombre de cycles va donc être réalisée pour CAT et FCAT. Des électrolyses préparatives de longue durée jusqu'à la dégradation totale du catalyseur sont réalisées et la dégradation du catalyseur est suivie par voltamétrie cyclique (figure V.6). Le montage expérimental est le même que celui utilisé dans le chapitre précédent et est décrit dans la partie expérimentale. Les électrolyses sont réalisées à une surtension de 0,45 V (-1,14 V vs. ENH) pour CAT et à une surtension 0,39 V (-1,08 V vs. ENH) pour FCAT. Les densités de courant ($i_{\text{électrolyse}} / S_{\text{creuset}}$) sont respectivement de 0,3 et de 0,5 mA/cm² pour CAT et FCAT, et aucune dégradation n'est observée pendant 30 minutes pour CAT. Pour sa part FCAT est plus stable puisqu'il ne se dégrade pas pendant 3 heures. Le TOF au potentiel d'électrolyse est déterminé par cette formule : $TOF = (i_{\text{électrolyse}} / i_{pl}) TOF_{\text{max}}$ (où i_{pl} est déterminé par l'équation V.13). La fréquence de renouvellement a pour valeur 170 s⁻¹ pour CAT (à $\eta = 0,45$ V) et 240 s⁻¹ pour FCAT (à $\eta = 0,39$ V). Ces deux points sont placés sur la figure V.5. et sont assez éloignés des valeurs issues des voltamétries cyclique. Les légers décalages observés sont inévitables et provoqués par la configuration non idéale de la cellule d'électrolyse menant à un contrôle approximatif du potentiel d'électrolyse.

Le suivi de la dégradation des catalyseurs pendant les électrolyses préparatives par voltamétrie cyclique (figure V.7) montre que FCAT est plus stable que CAT et FeTPP car la charge passée après dégradation totale du catalyseur est de 575 coulombs pour FCAT, 200 pour CAT et 290 pour FeTPP. La détermination du nombre de cycles grâce à l'expression V.20 ne peut se faire que si l'ensemble des produits formés est quantifié. Sur des durées aussi longues, afin d'éviter l'inévitable consommation du CO₂, les électrolyses sont réalisées sous flux de gaz. Il est cependant possible de raisonner grâce à la charge passée à travers l'électrode de travail. Dans ce cas, l'équation V.20 devient (V.21) :

$$TON = \frac{N_{\text{produit}}}{N_{\text{catalyseur}}} = \frac{N_{\text{produit}} \times F}{N_{\text{catalyseur}} \times F} = \frac{Ch_{\text{tot}}}{N_{\text{catalyseur}} \times F} \quad \text{V.21}$$

où F est la constante de Faraday et Ch_{tot} la charge totale passée pendant l'électrolyse (en C).

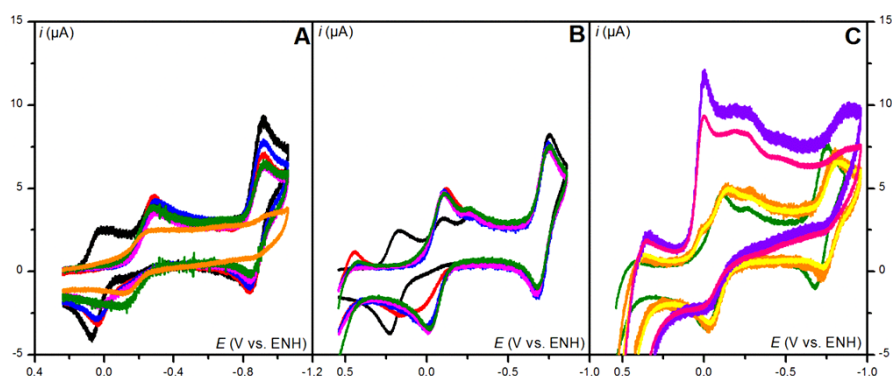


Figure V.7. Suivi par voltamétrie cyclique de la dégradation du catalyseur [CAT (A), FCAT (B)] à une concentration de 1 mM dans du DMF + 0,1 M *n*-Bu₄NPF₆ en présence de CO₂ (0,23 M) et de 3 M de phénol. Evolution des vagues Fe(III)/Fe(II) et Fe(II)/Fe(I) du catalyseur à 0,1 V s⁻¹, T = 21 °C en cours d'électrolyse (temps en min) pour CAT : 0 (noir), 30 (rouge), 50 (bleu), 80 (magenta), 140 (vert), 860 (orange), partie A ; et FCAT : (0 (noir), 30 (rouge), 60 (bleu), 120 (magenta), 180 (vert), 620 (orange), 790 (jaune), 1880 (violet), 2260 (rose), parties B et C.

Cela sous-entend que toute la charge passée au cours de l'électrolyse a servi à faire du CO, pour cela il est nécessaire de vérifier la sélectivité des catalyseurs. Pour FCAT par exemple, une électrolyse préparative est réalisée initialement (pendant deux heures) sous vase clôt. Le volume de gaz formé est alors analysé en chromatographie en phase gazeuse et révèle un rendement faradique de 100±10 % et des traces de H₂. L'électrolyse préparative est alors poursuivie sous flux de CO₂, puis dans les dernières heures, lorsque la quasi-intégralité du catalyseur est dégradée, alors l'électrolyse préparative est remise en vase clôt. A nouveau le gaz produit est analysé et encore une fois le rendement faradique est de 100±7 %, il est donc possible d'affirmer que l'intégralité de la charge a servi à produire du CO et l'expression V.21 est valable. Il faut alors soustraire à la charge totale, la charge ayant servie à générer le Fe(I) puisque celle-ci est initialement à l'état Fe(III) en solution. Ce qui nous permet d'obtenir des *TON* de 600, 210 et 300 respectivement pour FCAT, CAT et FeTPP.

Il n'est cependant pas très raisonnable de comparer les différents catalyseurs existants sur ce seul critère, tout du moins lorsqu'il ne s'agit pas du nombre de cycles jusqu'à la dégradation totale du catalyseur, pour différentes raisons :

- Les montages d'électrolyse sont très différents les uns des autres et parfois très éloignés des conditions idéales (électrode de travail et de référence trop éloignés, chute ohmique importante...)

- Des conditions d'électrolyses ubuesques sont parfois mises en œuvre avec des électrodes de travail de très petite surface ce qui implique de se placer à des surtensions très importantes pour former macroscopiquement des quantités de CO détectables

- Le potentiel d'électrolyse est choisi de manière apparemment aléatoire alors qu'il est préférable de se placer au pied de la vague catalytique pour minimiser l'influence des phénomènes secondaires

- Sur les longues durées, il est très difficile de savoir quelles espèces sont présentes dans le milieu (quantité de base produite par la réaction, produit(s) de dégradation...), de maîtriser la composition du compartiment anodique (évaporation du solvant suite à son oxydation, défaut d'espèce sacrificielle pouvant s'oxyder, diffusion à travers le fritté vers le compartiment cathodique...), de maîtriser l'interface électrode de référence/milieu réactionnel (précipitation du KCl de l'électrode au calomel saturé dans le milieu réactionnel...)

Ces observations montrent qu'il est inadéquat de comparer des *TON* déterminés dans des conditions expérimentales très différentes les unes des autres. De plus celui-ci est très souvent défini sur un intervalle de temps et non jusqu'à la « mort » du catalyseur. Une comparaison rigoureuse serait possible si l'ensemble des électrolyses étaient réalisées avec pour objectif de déterminer un *TON* dans une cellule et des conditions expérimentales standardisées, à un potentiel défini de façon précise indépendamment de la nature du catalyseur et jusqu'à la désactivation complète du catalyseur.

II. Analyse comparative avec d'autres catalyseurs moléculaires pour la réduction sélective du CO₂ en CO

Suite au paragraphe précédent, il apparaît qu'une comparaison objective des différents catalyseurs doit préférentiellement se faire à partir des résultats de la voltamétrie cyclique car l'ensemble de la courbe reliant la *TOF* à la surtension est directement obtenue. Pour cette analyse comparative, on sélectionne uniquement les catalyseurs sélectifs pour la réduction du CO₂ en CO. Il est possible de recenser des catalyseurs à base de palladium (A)⁶⁹, de rhénium (B)¹²¹, de manganèse (C)²¹ et de ruthénium (D et E)⁷¹ représentés dans le schéma V.3. Il existe d'autres catalyseurs à base de nickel par exemple,¹¹⁸ mais les résultats présentés ne nous permettent pas d'extraire des données cinétiques satisfaisantes.

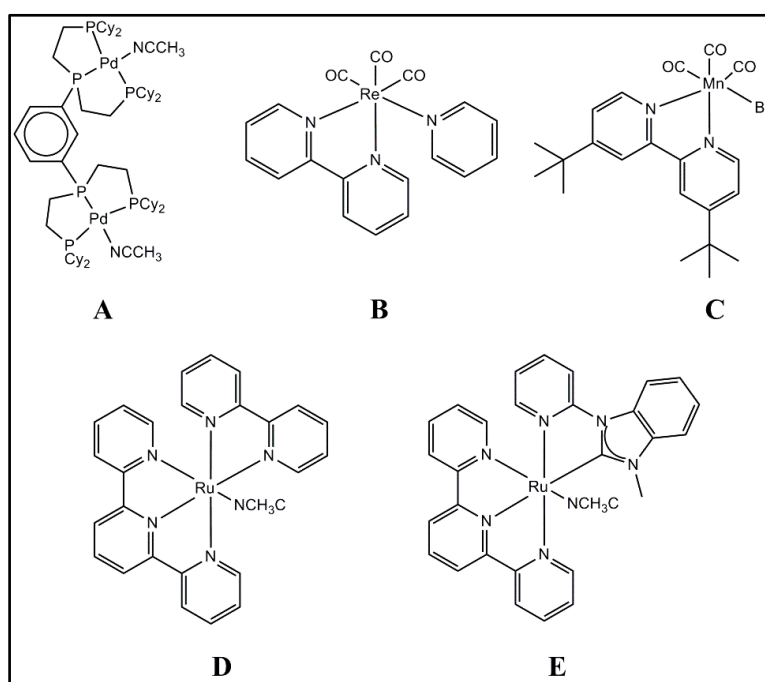


Schéma V.3. Catalyseurs moléculaires pour la réduction sélective du CO₂ en CO.

Certains d'entre eux n'ont sans doute pas été étudiés dans des conditions optimales de catalyse (acide pas assez fort, concentration faible d'acide...), toutefois nous allons nous limiter aux résultats présentés dans la littérature et effectuer une analyse comparative dans ce cadre. Dans tous les cas, les vagues sont nernstiennes et l'équation du courant est donnée par l'expression (V.22) :

$$i = \frac{i_{pl}}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right)} \quad \text{V.22}$$

Où i_{pl} (V.23) et $E_{1/2}$ (V.24) sont données par les expressions suivantes :

$$i_{pl} = 2FSC_P^0 \sqrt{D_{cat}} \frac{\sqrt{k_{1,app} [CO_2]}}{1 + \frac{\sqrt{k_{1,app} [CO_2]}}{\sqrt{k_{2,app}}} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_{2,app}}{k_{1,app} [CO_2]}}}} \quad \text{V.23}$$

$$E_{1/2} = E_{cat}^0 + \ln \left(1 + \frac{\sqrt{k_{1,app} [CO_2]}}{\sqrt{k_{2,app}} \left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_{1,app} [CO_2]}} \right)} \right) \quad \text{V.24}$$

Les réponses en voltamétrie cyclique montre que le potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$, est dans tous les cas proches du potentiel standard du couple catalytique, E_{cat}^0 . Ceci implique que $k_{1,app} \gg k_{2,app}$ et donc que $i_{pl} = 2FSC_P^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_{1,app} [CO_2]}$. Dans ce cas l'expression du *TOF* est la suivante (V.25) :

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right]} \quad \text{V.25}$$

où $TOF_{max} = k_{1,app} [CO_2]$, il est donc seulement nécessaire d'estimer les valeurs de $k_{1,app}$ pour chacun de ces catalyseurs à partir des courants de plateau dont les valeurs sont résumées dans le tableau V.2.

Solvant + acide $E_{\text{CO}_2/\text{CO}}^0$	Catalyseur E_{cat}^0	$\log TOF_{\text{max}}$ (s ⁻¹)	$k_{1,\text{app}} [\text{CO}_2]$ (s ⁻¹)	$\log TOF_0$ (s ⁻¹)
DMF + 3 M PhOH -0,69	Fe(0)TPP -1,43	4,5	3,5 10 ⁴	-8
DMF + 0,1 M HBF ₄ -0,23	m-(triphos) ₂ Pd ₂ (A) -0,76	1,5	35	-7,4
CH ₃ CN + 0,8 M TFE -0,65	Re(bpy)(CO) ₃ (py) (B) -1,30	2,9	875	-8
CH ₃ CN + 1,4 M TFE -0,65	Mn(bpytBu)(CO) ₃ Br (C) -1,40	2,8	680	-9,8
CH ₃ CN	Ru(II)(tpy ⁻)(bpy ⁻) (D) -1,34	0,9	7,6	-10,8
CH ₃ CN	Ru(II)(tpy ⁻)(Mebim-py ⁻) (E) -1,34	1,8	59	-9,9

Tableau V.2. Constantes cinétiques extraites des voltammogrammes pour les catalyseurs pour la réduction de CO₂ en CO. Les surtensions sont obtenues grâce à la méthode décrite précédemment.

A partir de ces données et grâce à la méthode utilisée pour CAT et FCAT, il est possible de tracer la *TOF* en fonction de la surtension et ainsi comparer les catalyseurs entre eux (figure V.7).

Cette figure représentant la *TOF* en fonction de la surtension permet une analyse comparative des différents catalyseurs moléculaires homogènes existant pour la réduction sélective du CO₂ en CO. Il est possible d'affirmer que le FCAT sous sa forme Fe(0) générée électrochimiquement **en présence de 3 M de phénol** dans le DMF est actuellement **le meilleur catalyseur moléculaire homogène pour la réduction électrochimique du CO₂ en CO**.¹³⁰

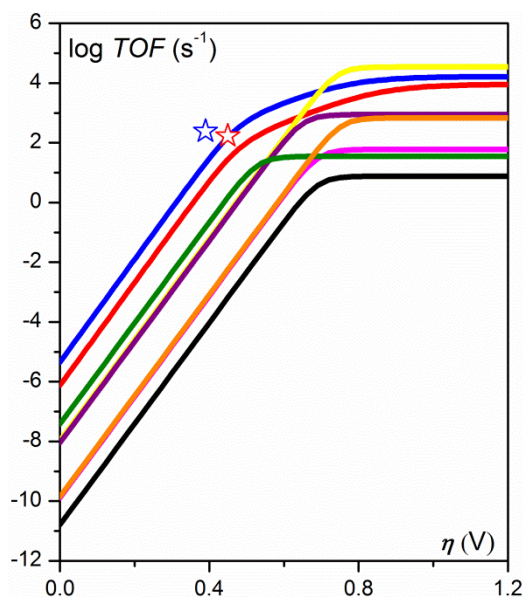


Figure V.7. Analyse comparative des différents catalyseurs grâce aux représentations de la *TOF* en fonction de la surtension. Lignes : FCAT (bleu), CAT (rouge), Fe(0)TPP (jaune), m-(triphos)₂Pd₂ (noir), Re(bpy)(CO)₃(py) (violet), Mn(bpytBu)(CO)₃Br (orange), Ru(II)(tpy⁻)(bpy⁻) (magenta), Ru(II)(tpy⁻)(Mebim-py⁻) (vert). Etoiles bleu et rouge respectivement pour les données issues des électrolyses avec FCAT et CAT.

De plus, même si certains catalyseurs comme celui à base de rhénium peuvent, dans certaines conditions, s'avérer être compétitifs avec FCAT, celui-ci reste tout de même plus intéressant que les autres catalyseurs pour des raisons de coût. En effet si on compare les prix, la production annuelle et l'abondance des différents métaux composant les différents catalyseurs (tableau V.3), le fer s'avère être le métal le plus abondant, le plus massivement produit et le moins cher. La réduction catalytique du CO₂ en CO par un catalyseur à base de rhénium n'est donc pas viable, mais nettement plus envisageable avec un catalyseur à base de fer.

Métal	Production annuelle (T/an)	Prix (€/kg)	Abondance dans la croûte terrestre (mg/kg)
Rhénium	50	2175*	0,0007
Ruthénium	12	1585*	0,001
Palladium	202	18000*	0,015
Manganèse	13 M	0,80	950
Fer	2400 M	0,16	56300

Tableau V.3. Production annuelle, prix et abondance des différents métaux de transition composant les différents catalyseurs de la réduction du CO₂ en CO. * Cotation boursière au 07/04/14

Cette comparaison entre CAT et FCAT a permis de montrer l'importance de la substitution des groupements phényle simples par des groupements phényle pentafluorés. L'effet électro-attracteur des fluors a permis de rendre moins négatif le potentiel standard du couple Fe(I)/Fe(0). Ceci est important puisque la catalyse est initiée par l'électrogénération du Fe(0), ceci confère à la catalyse un gain en termes de surtension. L'effet néfaste de ces groupements aurait pu être une stabilisation trop importante de l'intermédiaire (l'adduit formé avec le CO₂), ceci est d'ailleurs partiellement le cas puisqu'il est nécessaire d'injecter un second électron pour initier la catalyse. Cependant grâce à une pré-protonation de cet intermédiaire par les phénols internes de la molécule, il s'avère que l'injection de ce second électron n'est pas si difficile.¹³¹ De plus, les observations expérimentales montrent que malgré la présence des phényles pentafluorés, la catalyse n'est pas moins efficace. Cela ouvre donc la voie à l'élaboration raisonnée de nouveaux catalyseurs de type porphyrine de fer possédant d'autres groupements électro-attracteurs et qui pourraient être des catalyseurs encore plus efficace pour catalyser la réduction du CO₂ en CO.

III. Les clefs d'une catalyse efficace

L'ensemble des travaux décrits dans ce manuscrit permettent de dresser une liste des critères importants permettant l'élaboration de catalyseurs moléculaires efficaces et la mise en place de conditions expérimentales optimales pour que la réaction catalytique soit favorisée.

Dans le cadre de la réduction électrochimique du CO₂ en CO, la réaction globale est la suivante :



Deux protons sont nécessaires dans cette réaction, il est donc important d'être en présence d'un donneur de proton. C'est pourquoi la présence d'un acide libre en solution est indispensable. Expérimentalement, sans acide libre en solution, la catalyse de réduction du CO₂ en CO par les catalyseurs étudiés (FeTPP, CAT et FCAT) est faible. Il est nécessaire de choisir l'acide utilisé et sa concentration judicieusement. Très souvent une compétition entre la catalyse de réduction de l'acide et de réduction du CO₂ par le complexe de métal de transition est possible. Cette compétition est favorisée vers la voie de réduction de l'acide lorsque celui-ci est trop fort ou en concentration trop importante. Aussi une concentration en acide trop importante peut favoriser une dégradation du catalyseur.

Les résultats présentés ont aussi montré l'importance de fixer de façon covalente un donneur de protons sur la molécule, à proximité de la liaison à casser. Celui-ci peut avoir deux rôles. Le premier est de stabiliser l'intermédiaire réactionnel, c'est-à-dire l'adduit Fe(I)CO₂^{•-}, par l'intermédiaire de liaison(s) hydrogène(s). Le second est d'augmenter la concentration locale en acide, permettant ainsi une protonation plus facile du substrat coordonné au métal (le CO₂ dans ce cas précis). L'acide exogène vient alors reprotonner l'acide interne ayant donné son proton. Il sert donc de relais pour les protons exogènes.

D'une façon générale, Sabatier a proposé au début du siècle dernier qu'une réaction catalytique impliquait le passage par un intermédiaire réactionnel dont la position d'un point de vue énergétique est cruciale. Celui-ci peut être haut ou bas en énergie (figure V.8).

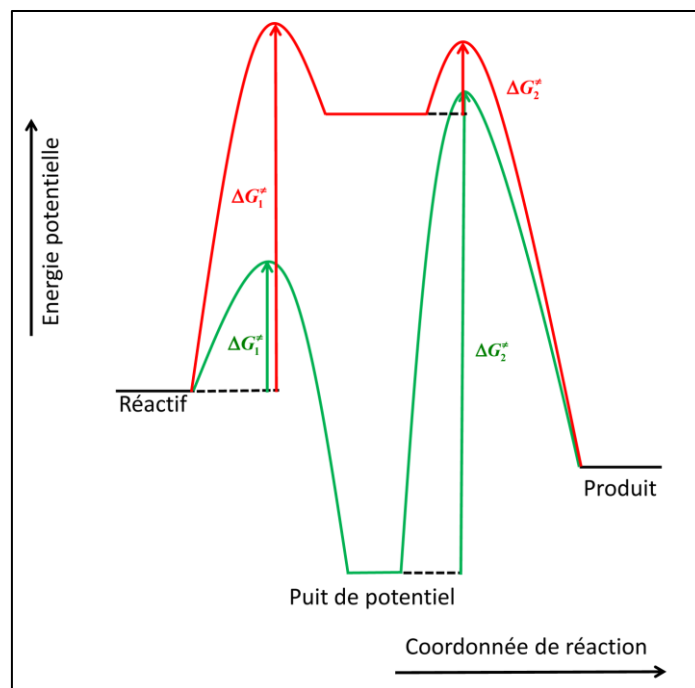


Figure V.8. Profils énergétiques de réactions catalytiques dont l'intermédiaire réactionnel est haut en énergie (rouge) ou bas en énergie (vert).

La position de l'intermédiaire va influencer sur la cinétique de la réaction, il y a deux positions « extrêmes » :

- L'intermédiaire est très haut en énergie (courbe rouge figure V.8, interaction substrat-catalyseur faible), alors la réaction nécessite beaucoup d'énergie pour passer la barrière d'activation (ΔG_1^\ddagger grand), voire trop pour que la réaction puisse être initiée et dans ce cas il n'y a pas de réaction catalytique. Cependant une fois cette barrière passée, il sera aisé de passer la seconde barrière car elle est plus petite ($\Delta G_2^\ddagger \ll \Delta G_1^\ddagger$).
- L'intermédiaire est bas en énergie (forte stabilisation de celui-ci, courbe verte figure V.8), cela implique un abaissement de la barrière d'activation (ΔG_1^\ddagger faible, interaction substrat-catalyseur forte). Il est donc possible d'initier la réaction en injectant moins d'énergie au système. Cette stabilisation de l'intermédiaire implique cependant que la seconde barrière à franchir est beaucoup plus haute que la première ($\Delta G_2^\ddagger \gg \Delta G_1^\ddagger$). Il est donc nécessaire de fournir à nouveau de l'énergie au système (par l'intermédiaire d'un second transfert électronique par

exemple), sans cela on reste dans le « puit » d'énergie potentielle d'où il est impossible de sortir et la réaction s'arrête.

Intéressons-nous aux cas expérimentaux rencontrés dans ces travaux et plus particulièrement à ceux concernant la réduction du CO_2 en CO . Deux situations sensiblement différentes ont été rencontrées. D'un côté, il y a la réduction du CO_2 en CO catalysée par la FeTPP où la situation est proche de celle où l'intermédiaire est haut en énergie (courbe rouge figure V.8) dont le profil énergétique est représenté schématiquement (figure V.9). De l'autre côté, il y a la réduction du CO_2 en CO catalysée par CAT et FCAT où la stabilisation de l'intermédiaire est importante et conduit à l'injection d'un second électron pour permettre l'abaissement de cette seconde barrière et dont le profil énergétique est représenté schématiquement figure V.10.

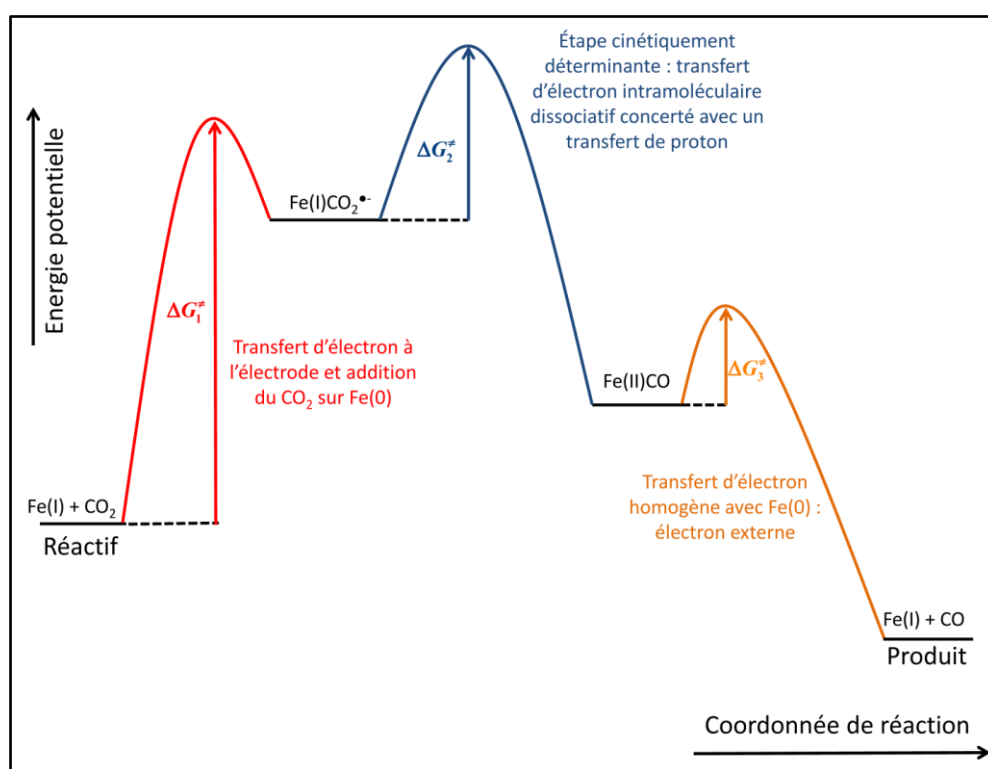
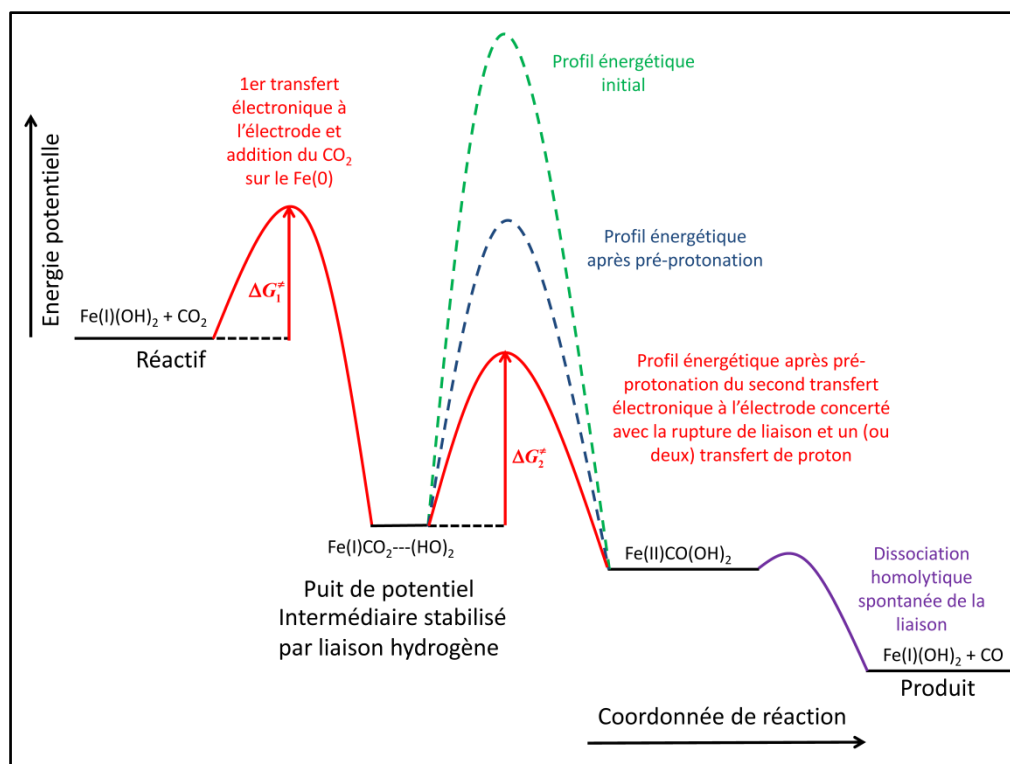


Figure V.9. Profil énergétique schématisé de la réduction du CO_2 en CO catalysée par la FeTPP.

Dans ce cas et comme expliqué précédemment, la réaction catalytique est initiée dès le premier transfert d'électron à l'électrode car les différentes barrières énergétiques à passer par la suite sont plus faibles que la première. C'est pourquoi la réaction catalytique s'effectue en « un coup ».



Avec ces travaux, nous avons aussi montré qu'une stabilisation de l'intermédiaire est intéressante en catalyse car cela permet d'éviter le passage par un intermédiaire haut en énergie. Cependant cela peut se « payer », puisque la réaction peut s'arrêter dès la formation de l'intermédiaire qui se situe dans un « puit » d'énergie potentielle. Grâce à une protonation de l'intermédiaire obtenu et à l'injection d'un second électron à l'électrode, il est possible d'abaisser considérablement la barrière à franchir pour sortir du « puit » de potentiel et donc de rendre la réaction possible. Une stabilisation de l'intermédiaire est donc intéressante seulement s'il est possible d'abaisser la seconde barrière énergétique.

Pour résumer, les différents paramètres clefs à une catalyse efficace semblent être :

- la présence d'un **acide libre en solution**, cet acide doit être de force modérée et en concentration la plus grande possible
- la présence d'un **donneur de proton** directement présent **sur la molécule**, il sert à la fois de relais pour les protons exogènes et permet aussi une stabilisation de l'intermédiaire réactionnel

- une **stabilisation** pas trop importante **de l'intermédiaire** réactionnel pour éviter d'annihiler la catalyse mais suffisante pour abaisser la barrière énergétique permettant la formation de celui-ci
- une **concertation totale** des différents événements impliqués dans l'étape cinétiquement déterminante de coupure ou de formation de liaison permettant la génération du produit, cela permet d'éviter le passage par d'autres intermédiaires pouvant être hauts en énergie

Prendre en compte l'ensemble de ces critères lors de l'élaboration d'un catalyseur pour la réduction des petites molécules doit permettre une élaboration raisonnée de celui-ci. Si l'ensemble des critères sont respectés alors le catalyseur possédera intrinsèquement de bonnes performances. Toutefois sont-ce les seuls critères à considérer ? Par exemple, ces critères doivent permettre d'obtenir un catalyseur d'une remarquable efficacité, cependant sa stabilité aussi doit être considérée.

Conclusion générale

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont permis de réaliser des avancées sur deux points importants en catalyse moléculaire homogène, d'une part sur l'analyse mécanistique des processus électrocatalytiques et d'autre part sur l'élaboration raisonnée de catalyseurs efficaces pour les réactions d'activation des petites molécules telles que le CO₂.

La première avancée concerne l'analyse mécanistique et notamment les méthodologies d'analyse des réactions de transfert couplé électron/proton et rupture de liaison dans les processus électrocatalytiques puisqu'aucune réaction de ce type n'avait été analysée et caractérisée avant ces travaux. Antérieurement, seule la réduction directe de peroxydes organiques avait permis la caractérisation d'un mécanisme mettant en jeu un transfert d'électron, un transfert de proton et la rupture d'une liaison entre atomes lourds de manière entièrement concertée. A travers les travaux présentés dans ce manuscrit, les mécanismes de plusieurs réactions catalytiques ont été mis à jour et notamment la manière dont les différents événements impliqués dans l'étape cinétiquement déterminante sont associés. Le mécanisme de la réduction du CO₂ en CO catalysée par la FeTPP implique un transfert d'électron intramoléculaire dissociatif concerté avec la rupture d'une liaison carbone-oxygène, ce qui est le premier mécanisme entièrement concerté caractérisé dans un processus électrocatalytique. La réduction des dérivés chloroalkylés catalysée par la CoTPP a mis en lumière la caractérisation de l'étape de fermeture du cycle catalytique où un transfert d'électron est suivi de manière séquentielle par une étape où un transfert de proton et une rupture de liaison métal-carbone sont concertés. Enfin la réduction du CO₂ en CO avec CAT et FCAT comme catalyseur a permis la caractérisation d'un mécanisme où, dans l'étape cinétiquement déterminante, un transfert d'électron, la rupture d'une liaison carbone-oxygène et un voire deux transferts de protons sont concertés. Au vue de ces résultats, les mécanismes où plusieurs événements sont concertés semblent être assez répandus ce qui renforce la pertinence de l'étude fondamentale des facteurs caractérisant les processus concertés.

Les méthodologies développées dans ce manuscrit peuvent ouvrir la porte à l'analyse de nombreux processus catalytiques d'activation de petites molécules impliquant des catalyseurs moléculaires homogènes. Une étude systématique des systèmes en présence de différentes concentrations de substrat et de co-substrat permet l'accès au mécanisme intime de ces réactions. L'analyse de ces mécanismes s'est fait suivant différentes stratégies. L'accès au mécanisme de la réduction du CO₂ en CO catalysée par la FeTPP s'est fait via la méthode d'analyse du pied de la vague car celui-ci est insensible aux différents phénomènes

secondaires (consommation du substrat, inhibition de la surface par le produit ou désactivation du catalyseur). Cette méthode a permis d'accéder aux ordres réactionnels en substrat et en co-substrat, qui eux-mêmes nous ont permis de proposer un mécanisme. Dans le cas de la réaction mettant en jeu la CoTPP, la simulation des voltammogrammes a permis d'accéder au mécanisme. Enfin l'analyse du mécanisme de réduction du CO_2 en CO catalysée par CAT et FCAT a nécessité le développement d'une stratégie originale. En effet la présence d'une pré-vague devant la vague catalytique nous a empêchés d'utiliser la méthode d'analyse du pied de celle-ci, c'est pourquoi il a été nécessaire d'augmenter la vitesse de balayage pour atteindre un courant de plateau permettant ainsi l'extraction de constantes cinétiques. Une analyse de la vague, via une représentation à la manière des courbes de type Tafel a permis d'étudier le transfert électronique et ainsi d'en extraire les différentes constantes le caractérisant. Trois mécanismes différents ont été étudiés, leur caractérisation a impliqué l'utilisation de différentes méthodes d'analyse permettant l'extraction des différentes constantes cinétiques et thermodynamiques les caractérisant. Ces différentes méthodes peuvent donc servir de modèle à l'analyse de nombreuses réactions catalytiques d'activation de petites molécules mettant en jeu un catalyseur moléculaire homogène.

Ces travaux ont aussi mis en lumière les conditions expérimentales nécessaires à une catalyse efficace, mais aussi certains points permettant l'élaboration de catalyseurs efficaces comme la présence du donneur de proton à proximité du site réactif (de la liaison à couper), ou la stabilisation de l'intermédiaire réactionnel. Bien souvent, la préoccupation première lorsque l'on s'intéresse aux réactions catalytiques avec un catalyseur moléculaire est la manière dont on va réussir à injecter l'électron initiant la réaction catalytique, i.e. le potentiel standard du catalyseur, ce qui est légitime. Il est clair qu'en plus de faciliter le transfert électronique, faciliter le transfert de proton est un élément incontournable pour l'élaboration d'un catalyseur efficace. Le positionnement d'un donneur directement sur la molécule, à proximité de la liaison à couper, et qui servira de relais aux protons exogènes semblent nécessaire. Le rôle de ce donneur de proton est resté pour l'instant peu étudié et nécessite qu'on s'y intéresse de près dans de nombreuses réactions catalytiques. Ces travaux ont aussi montré qu'une stabilisation de l'intermédiaire réactionnel formé est importante. Il peut alors s'avérer nécessaire de réduire la barrière énergétique à passer pour continuer la réaction par l'intermédiaire d'une protonation de l'intermédiaire formé, voire d'un second transfert électronique.

Enfin l'ensemble de ces travaux a permis l'élaboration du meilleur catalyseur homogène existant pour la réduction du CO_2 en CO . Une analyse comparative des différents catalyseurs existant nous a amené à définir précisément et de façon très général la fréquence de renouvellement (*TOF*).

Ce travail doit ouvrir la porte à l'élaboration raisonnée de nouveaux catalyseurs de type porphyrinique. Une autre perspective peut être de fixer la porphyrine sur une surface de carbone (schéma CG.1) via les techniques de click chemistry par l'intermédiaire d'un groupement azoture (N_3) ou bien sur des graphènes via des fonctions pyrènes. Cela permettrait d'étudier cette réaction catalytique d'un point de vue hétérogène et d'envisager des applications industrielles. Enfin il est également possible d'envisager la réduction photoélectrochimique du CO_2 en fixant la porphyrine sur des semi-conducteurs, un pas de plus vers les combustibles solaires.

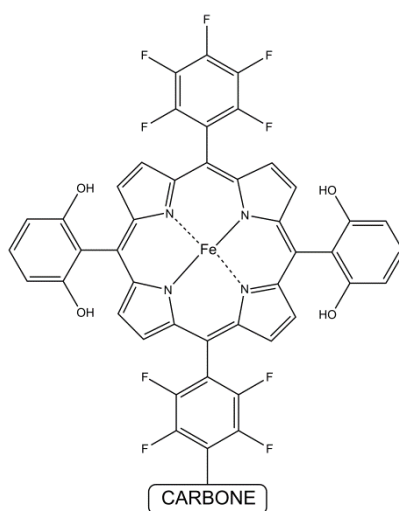


Schéma CG.1. FCAT fixé sur carbone

Partie expérimentale

I. La voltamétrie cyclique

La méthode

Cette méthode consiste à appliquer à une électrode fixe de surface constante un balayage linéaire de potentiel au cours du temps ; une fois le potentiel désiré atteint un balayage inverse est effectué pour revenir au potentiel initial (Figure PE.1. gauche). De cette manière, il est possible d'injecter ou de prendre des électrons aux systèmes étudiés suivant la polarisation de l'électrode. La réponse obtenue prend la forme d'un courant. Lorsque des électrons sont échangés à la surface, le courant prend une valeur plus ou moins grande suivant la concentration, le coefficient de diffusion de l'espèce, la vitesse de balayage... Une courbe est alors obtenue, celle-ci représente la variation de la réponse en courant en fonction du potentiel d'électrode. Pour un système simple tel que $A + e^- \rightleftharpoons B$, la réponse courant-potentiel classique obtenue est présentée dans la figure PE.1 gauche.

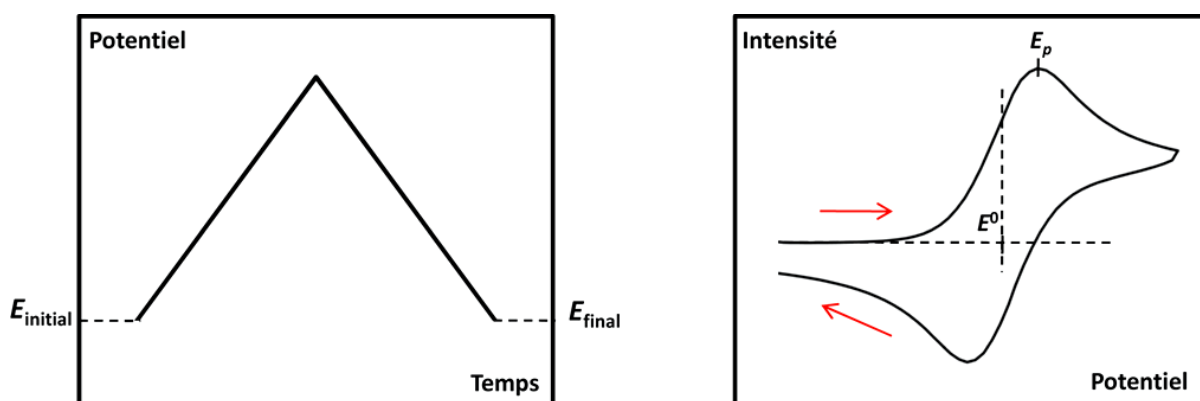


Figure PE.1. Gauche : balayage de potentiel en fonction du temps. Droite : Réponse classique pour un système électrochimique simple. E_p : potentiel de pic, E^0 : potentiel standard du couple.

La réponse a donc la forme d'une vague. La partie montante peut être contrôlée à la fois par le transfert électronique et la diffusion suivant que le transfert électronique est rapide ou lent. La partie descendante, pour sa part, est seulement contrôlée par la diffusion de l'espèce de la solution vers l'électrode.

Le dispositif

L'appareillage utilisé pour les expériences de voltamétrie cyclique est un montage composé de trois électrodes : une E.T. (électrode de travail) à laquelle le potentiel est imposé, une C.E. (contre électrode) qui collecte la réponse en courant et une Réf. (électrode de référence) à un potentiel fixe connu qui sert comme son nom l'indique de référence pour contrôler le potentiel de l'E.T. Un potentiostat et un générateur sont utilisés pour contrôler le potentiel, collecter la réponse et contrôler les autres variables (v la vitesse de balayage...). Le schéma global du montage à trois électrodes est donné dans la figure PE.2.

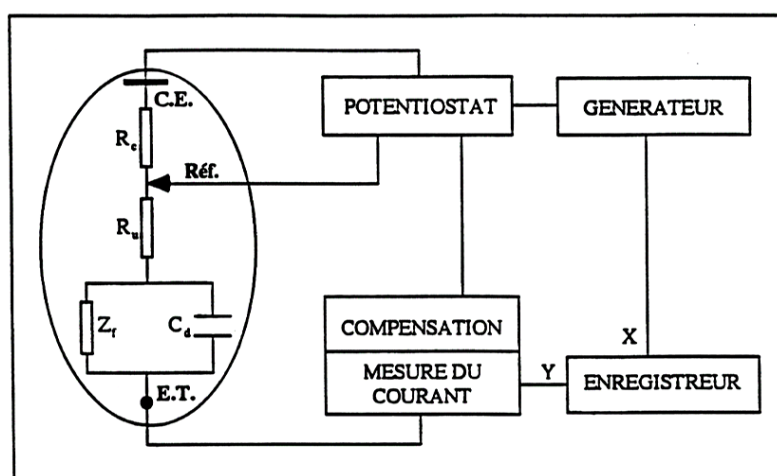


Figure PE.2. Schéma globale du montage à trois électrodes. E.T. : électrode de travail, C.E. : contre électrode, Réf. : électrode de référence, C_d : capacité de double couche, Z_f : impédance faradique, R_c : Résistance de la cellule compensée, R_u : résistance réelle de la cellule. La forme ovale représente la cellule expérimentale.

La résistance R_u (résistance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) implique un effet de chute ohmique ($R_u i$), étant proportionnel au courant cet effet, s'il est mal compensé, peut avoir un impact important sur les voltammogrammes. Pour exemple, dans le cas d'un pic atteignant environ 2500 μA , une chute ohmique mal compensée de 50 Ω implique un décalage de ce pic de 125 mV à son sommet. Il est donc nécessaire de compenser continuellement la chute ohmique. Sa contribution peut être minimisée par l'utilisation de très petites électrodes (courant plus faible), par l'augmentation de la concentration en électrolyte support (meilleure conductivité de la solution) ou par l'utilisation d'une boucle rétroactive positive qui va permettre une compensation électronique de la chute ohmique.

Le potentiostat utilisé est commercial et de marque AUTOLAB. Celui-ci est composé d'un générateur, du potentiostat et du système permettant la compensation. Le tout est lié à un ordinateur et par l'intermédiaire du logiciel GPES, les variables sont contrôlés, les données sont récoltées et peuvent être analysées. Ce logiciel possède une fonction « *positive feedback* » qui permet d'observer les oscillations non amorties qui apparaissent lorsque la compensation totale est atteinte. On enlève entre 2 et 4 % de la résistance obtenue pour obtenir la compensation optimale permettant une observation de la réponse courant-potentiel. Dans cette situation, des oscillations amorties peuvent être observées en début de voltammogrammes mais ne sont pas gênantes et plutôt gage d'une bonne compensation.

Le dispositif expérimental

Dans le schéma PE.2., la forme ovale représente la cellule expérimentale. Celle-ci est en verre, possède un revêtement inactinique et une double enveloppe permettant de thermostatier la cellule grâce à un flux d'eau (figure PE.3.). Ce flux est assuré par un dispositif (M3 LANDAU) avec lequel il est possible de contrôler la température de l'eau, dans les expériences celle-ci est constante et égale à 21 °C.

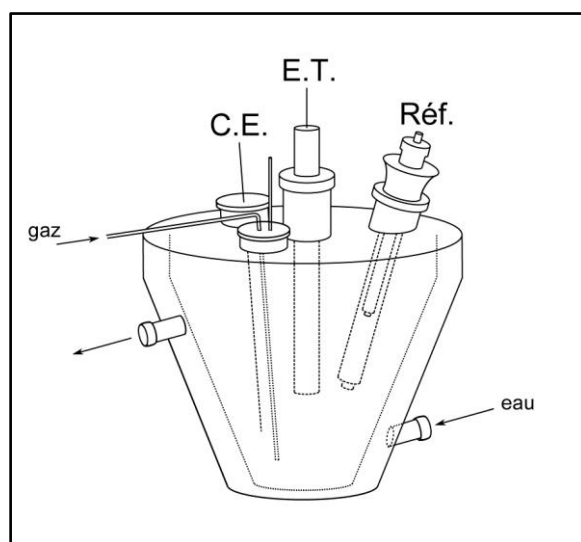


Figure PE.3. Cellule électrochimique expérimentale. E.T. : électrode de travail, C.E. : contre électrode, Réf. : électrode référence.

Les électrodes

Deux types d'électrodes de travail ont été utilisés :

- Une électrode d'or (diamètre 1 mm) sur laquelle un dépôt de mercure a été réalisée. Le dépôt est réalisé après un polissage de 2 minutes de la surface d'or avec un abrasif (Struers, Si-C Paper, grit 1000) et de l'eau comme lubrifiant. La surface est ensuite rincée à l'eau, puis à l'acétone et séchée sous flux d'air comprimé. Après ce traitement, il est possible de déposer une goutte de mercure sur la surface par immersion de l'électrode dans du mercure. Le mercure est préalablement nettoyé par un bullage d'air pendant plusieurs heures permettant d'oxyder les impuretés métalliques, puis filtré et lavé par une solution d'acide nitrique (R.P. NORMAPUR, acide nitrique, 69 %) à 10 % sous agitation magnétique forte pendant plusieurs heures. Il est ensuite lavé à l'eau distillée et enfin séché à l'acétone. Entre chaque voltammogramme, la goutte utilisée est enlevée et un rapide polissage manuel de la surface permet d'enlever l'excédent de mercure, la surface est séchée et une nouvelle goutte y est déposée.
- Une électrode de carbone vitreux (Tokai) d'un diamètre de 3 mm. La surface est nettoyée par polissage successif sur des tapis abrasifs (Struers) différents avec des pâtes diamantées (Struers, DP-Paste M) de différentes granulométries. Le protocole est le suivant (entre chaque étape un rinçage à l'éthanol à 96 % est effectué) :
 - 1) 2 min sur un tapis (Si-C Paper, grit 1000) avec la pâte 15 μm et de l'eau distillé comme lubrifiant.
 - 2) 2 min sur un tapis (DP-Mol) avec la pâte 6 μm et le lubrifiant (Struers) DP-Lubricant Blue.
 - 3) 2 min sur un tapis (DP-Mol) avec la pâte 3 μm et le lubrifiant (Struers) DP-Lubricant Blue.
 - 4) 2 min sur un tapis (DP-Nap) avec la pâte 1 μm et le lubrifiant (Struers) DP-Lubricant Red.
 - 5) Passage 2 min au bain à ultrason dans de l'éthanol à 96 % et séchage sous un flux d'air comprimé.

Ce protocole est réalisé en début d'expérimentation, par la suite entre chaque voltammogramme seul le polissage avec le dernier tapis est effectué.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé commerciale (Radiometer Analytical) dans laquelle du KCl solide est ajouté régulièrement pour éviter que la solution ne soit plus saturée. Du KCl solide doit constamment être présent au niveau du fritté de l'électrode, dans le cas contraire un décalage des potentiels pourra être observé. Celle-ci n'est pas plongée directement dans la solution à analyser car on risquerait de la polluer ou de polluer la solution à analyser. C'est pourquoi une allonge en verre contenant la solution d'électrolyte support et se terminant par un fritté va servir de séparation entre l'électrode de référence et le milieu réactionnel.

La contre électrode est un fil de platine de quelques cm soudé sur un fil de cuivre. L'étanchéité, afin d'éviter le contact du cuivre avec la solution, est assurée par un ruban de téflon (PTFE Thread Seal Tape WRC Approved) entouré autour du fil de cuivre et de la soudure.

Les gaz

Les gaz utilisés sont l'argon (Arcal Prime, Air Liquide) et le dioxyde de carbone (Air Liquide, qualité UN). Ceux-ci peuvent être mélangés pour travailler sous pression partielle de CO₂, dans ce cas un régulateur de débit massique (ALPHAGAZ Air Liquide) permet de diluer le CO₂ par l'argon. Deux vannes permettent de gérer le débit de chacun des gaz, une chambre de mélange permet de diluer le CO₂ et le mélange obtenu est injecté dans la cellule avec un débit de 100 mL/min. Un étalonnage du régulateur de débit massique est régulièrement nécessaire. Chacune des deux vannes est réglée de manière à obtenir un débit de 100 mL/min. Les réglages obtenus pour chacune des vannes sont ensuite modulés en fonction des proportions souhaitées pour chaque gaz et permettent d'obtenir un débit à la sortie de 100 mL/min. Un temps d'attente d'environ 5 à 10 minutes doit être respecté pour permettre aux vannes de s'équilibrer et à la pression partielle souhaitée en CO₂ dans la cellule de s'établir. Aussi avant d'être injecté dans la cellule, le gaz passe dans un bulleur contenant le solvant utilisé pour l'étude, ici le DMF, afin qu'il soit saturé en vapeur de solvant.

La préparation des solutions

La préparation des solutions se fait de la manière suivante, 0,1 M d' hexaphosphate de tétrabutylammonium ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) (Fluka puriss $\geq 99\%$) ou de perchlorate de tétrabutylammonium ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) (Fluka puriss $\geq 99\%$) utilisés sans autre purification (conservation au dessiccateur) est dissous dans du DMF sous atmosphère inerte. Le DMF est commercial (Acros Organics, 99,8 %), il est conservé sous atmosphère inerte et sur tamis moléculaire. Le prélèvement du DMF s'effectue sous flux d'argon, il est utilisé sans aucune modification. Enfin à cette solution et toujours atmosphère inerte afin d'éviter la formation du dimère μ -oxo, sont ajoutées quelques milli-moles du produit à étudier, la porphyrine de cobalt ou de fer. La solution ainsi obtenue est donc injectée dans la cellule d'électrochimie.

Les acides de Brönsted utilisés sont ajoutés soit sous leur forme pure soit par l'intermédiaire de solutions d'acides purs diluées avec l'électrolyte support pour les ajouts de faibles quantités d'acides. Les acides sont directement utilisés sans aucune purification supplémentaire : phénol (Alfa-Aesar), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Alfa-Aesar), AcOH (Prolabo), PhOD (Sigma-Aldrich), CD_3COOD (Sigma-Aldrich), $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$ (Euriso-Top) et D_2O (Euriso-Top). L'eau ultra pure, pour sa part, est issue d'une eau distillée filtré sur membrane milliPore.

Dans le cas où l'électrode de travail est une goutte de mercure, le potentiel initial est fixé à - 0,56 V vs. ENH. L'oxydation du mercure est ainsi évitée et un temps d'équilibre d'environ 5 secondes sera respecté car nous ne sommes pas dans la zone de stabilité de la porphyrine. A ce potentiel, la porphyrine est à l'état Fe(II) alors qu'initialement elle est à l'état Fe(III). Cela va permettre à la porphyrine d'être à l'état Fe(II) à proximité de l'électrode. Dans le cas où l'électrode carbone vitreux est utilisée, le potentiel initial est fixé au potentiel d'équilibre de la solution.

II. Electrolyse préparative

Principe

Une cellule d'électrolyse est composée des mêmes éléments qu'une cellule électrochimique classique, une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. La principale différence concerne les volumes et les dimensions, en effet dans le cadre d'une électrolyse préparative à potentiel imposé on cherche à produire macroscopiquement le produit (ici le CO). Au lieu des 3 mL de solution utilisés en voltamétrie cyclique, on passe à 10 mL de solution. Aussi la surface d'électrode est plus grande puisque de $0,07 \text{ cm}^2$ dans le cadre de la voltamétrie cyclique avec une électrode de diamètre égal à 3 mm, on passe à 20 cm^2 avec le creuset ou la nappe de mercure.

Le montage expérimental

Les montages étant très similaires, ils vont être présentés en parallèle (figures PE.4 et PE.5) :

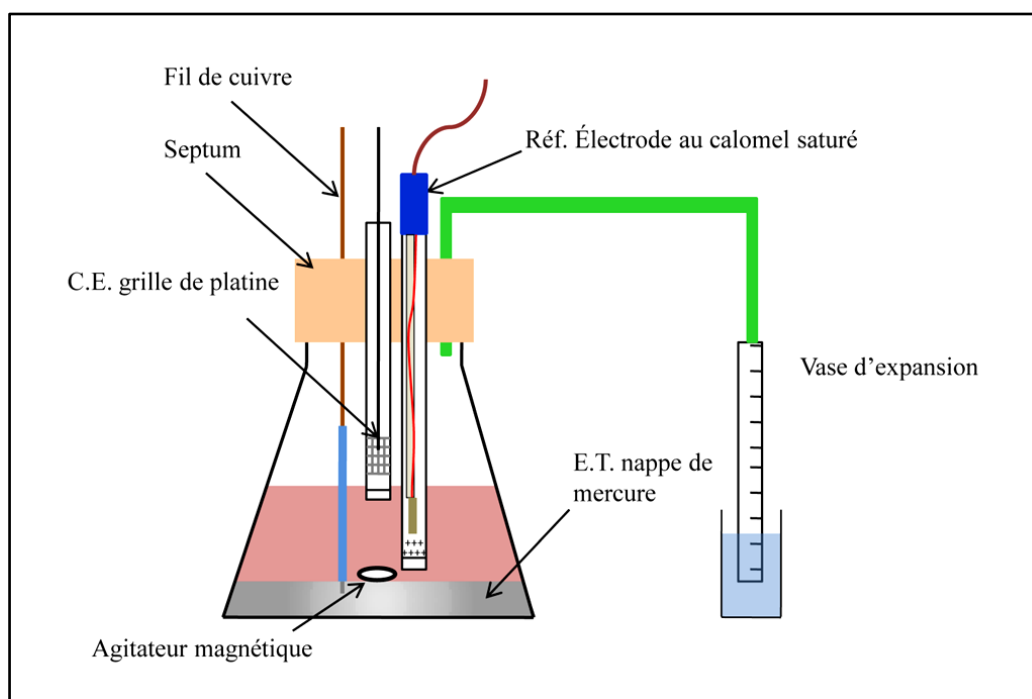


Figure PE.4. Schéma du dispositif expérimental lorsque l'électrode de travail est une nappe de mercure.

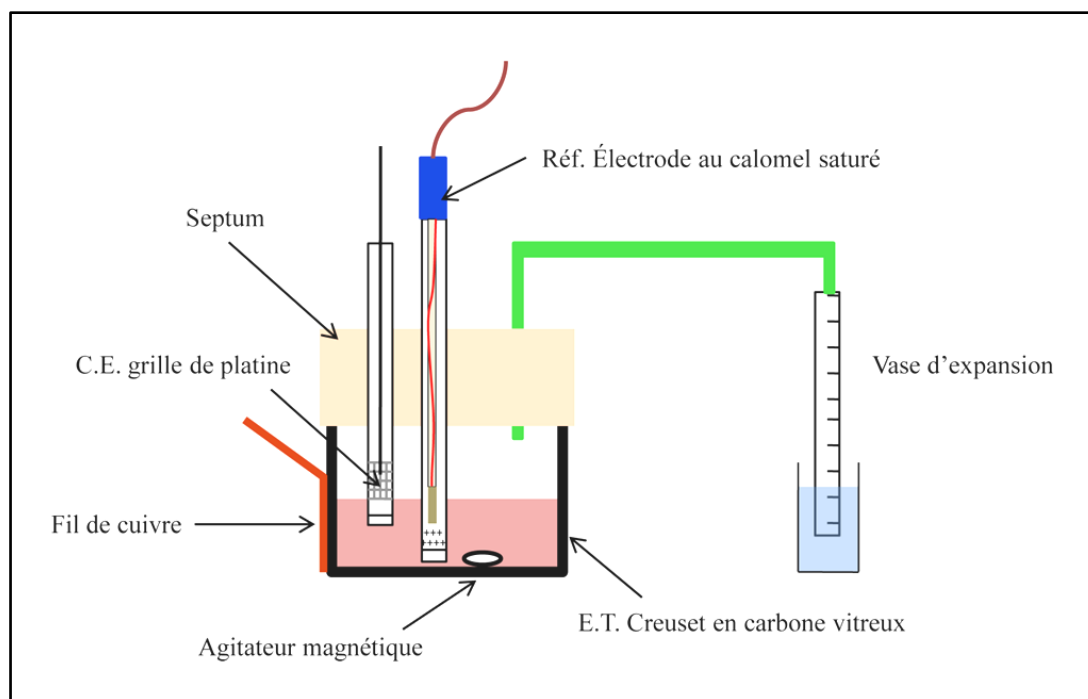


Figure PE.5. Schéma du dispositif expérimental lorsque l'électrode de travail est un creuset de carbone.

Des électrolyses ont été réalisées dans le cadre de la catalyse de réduction électrochimique du CO_2 catalysée par FeTPP, CAT ou FCAT. Le but de ces électrolyses étant d'identifier les produits de réduction, ils doivent être produits de manière macroscopique afin d'être identifiables. La réduction du CO_2 menant à des gaz comme le CO, il est donc nécessaire que le gaz formé soit confiné dans la cellule et puisse s'expander. Les manipulations sous flux de gaz sont donc bannies et un vase d'expansion est nécessaire afin d'éviter la mise sous pression de la cellule. Cela implique que la cellule soit bien étanche, c'est pourquoi un bouchon à jupe rabattable (Roth, septum 30,7) est utilisé pour fermer la cellule. Ce septum est troué en plusieurs endroits pour permettre le passage des différents éléments. La jointure entre le septum et chacun de ces éléments est badigeonnée de silicone (SCRINTEC 600) la veille de l'électrolyse afin qu'il ait le temps de sécher pendant une nuit. Par mesure de précaution, des élastiques sont positionnées sur le septum afin de bien plaquer celui-ci sur le creuset en carbone ou l'erlenmeyer, aussi du parafilm est ajouté sur la jointure entre le septum et le creuset pour assurer un maximum d'étanchéité.

Les électrodes

Dans ces deux dispositifs expérimentaux, deux électrodes de travail sont utilisées

- Une nappe mercure, celle-ci fait une surface d'environ 20 cm^2 et est constamment renouvelée par agitation magnétique. Le mercure est nettoyé suivant le même protocole que décrit précédemment. La connexion de cette nappe de mercure au potentiostat s'effectue par l'intermédiaire d'un fil de cuivre isolant pour sa partie en contact avec la solution d'électrolyse.
- Un creuset de carbone, la surface en contact avec la solution est de 20 cm^2 et la surface est renouvelée par agitation magnétique. Le creuset est contentieusement poli manuellement avec un abrasif (Struers, Si-C Paper, grit 500), puis rincer à l'eau et à l'acétone et est enfin séché par un flux d'air comprimé. Un fil de cuivre permet d'assurer la connexion avec le potentiostat.

La contre électrode, dans les deux dispositifs, est une grille de platine immergée dans un compartiment en verre et séparée par un fritté de la solution d'électrolyse. Le compartiment anodique est rempli d'une solution d'électrolyte support (DMF + 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) à laquelle est ajoutée 0,4 M d'acétate de tétraéthylammonium tétrahydrate ($n\text{-Et}_4\text{NCOO}$, 4 H_2O) (Fluka puriss $\geq 99 \%$). La réaction anodique (réaction de Kolbe) produit un dégagement gazeux (CO_2 et éthane) qui va avoir l'avantage d'homogénéiser la solution. Le solvant aussi va être oxydé en divers produits de dégradation (la solution prend une couleur brune) lorsqu'il n'y aura plus de d'acétate. Les produits de cette réaction ne vont pas polluer le milieu réactionnel sur du cours terme car ils sont séparés du milieu réactionnel par le fritté. Toutefois sur du long terme, il est possible que ceux-ci diffusent à travers le fritté. De plus, la position du compartiment doit la plus verticale possible car cela peut avoir un impact sur le courant collecté.

L'électrode référence est directement plongée dans la solution électrolysée, sans allonge comme en voltamétrie cyclique. De cette manière, il est possible de placer l'électrode de référence au plus près de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique. La compensation va donc s'effectuer de cette manière. L'électrode est placée à proximité du creuset ou de la nappe de mercure, un balayage de potentiel est effectué et pendant celui-ci

l'électrode de référence est approchée progressivement de l'électrode de travail jusqu'à l'obtention d'oscillations amorties. Celle-ci est alors bloquée dans cette position et l'électrolyse pourra démarrer. Sur du court terme, il n'y aura pas de pollution du milieu réactionnel. Toutefois sur du plus long terme, il est possible que la solution contenue dans l'électrode de référence (solution aqueuse saturée en KCl) diffuse à travers le fritté et vienne polluer la solution à électrolyser. Ceci est inévitable et ne peut être quantifié, de plus le KCl diffusant à travers le fritté va précipiter à sa surface dans le compartiment contenant le DMF. Sur des temps très long cela peut même « boucher » l'électrode de référence et alors le potentiel n'est plus contrôlé. Ceci est très problématique, en effet si le potentiel n'est plus contrôlé, il est alors possible que celui-ci deviennent très négatif. Une dégradation rapide du catalyseur pourra être observée, aussi cela peut provoquer un court circuit et dans ces conditions l'électrolyse s'arrêtera.

Appareillage

Le potentiostat utilisé n'est plus de type AUTOLAB, car il ne supporte pas des courant aussi fort que ceux nécessaires pendant les électrolyses. Il s'agit d'un potentiostat Princeton Applied Research PARSTAT 2273. Celui-ci est relié à un ordinateur possédant le logiciel PowerSuite qui va permettre d'obtenir les courbes montrant l'évolution du courant et de la charge au cours du temps. La variation de courant est trop importante entre le courant au potentiel d'équilibre de la solution (proche de 0) et le courant au potentiel d'électrolyse (quelques mA) pour le potentiostat. Il est donc nécessaire d'effectuer une rampe de potentiel du potentiel d'équilibre au potentiel d'électrolyse. Une fois la rampe terminée, l'électrolyse peut être lancée.

Préparation des solutions et de l'électrolyse

Les solutions se préparent de la même manière que pour les expériences de voltamétries cycliques. Une solution d'électrolyte support (0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) dans du DMF est préparée sous atmosphère inerte. L'acide de Brönsted (phénol, TFE...) est ajouté en concentration souhaitée, puis le produit (concentration 1 mM), la solution est alors injectée dans la cellule d'électrolyse. Celle-ci est dégazée avec du CO_2 pendant 15 minutes, puis environ 15 mL de gaz sont enlevés grâce à une seringue purgée au CO_2 afin de faire remonter le niveau dans le vase d'expansion. Après une analyse du volume mort en chromatographie en

phase gazeuse (afin de vérifier que la quantité d'air présente est infime), l'électrolyse préparative peut être démarrée.

L'analyse des produits

La réduction électrochimique du CO_2 donne différents types de produit, à la fois des gaz (CO , CH_4 ...), mais aussi du dihydrogène (compétition avec la catalyse de réduction de l'acide) et des produits qui vont rester en solution (formiate, oxalate...). Deux types de chromatographies sont utilisés pour déterminer l'ensemble des produits formés. La chromatographie en phase gazeuse va permettre de déterminer la quantité de CO et de H_2 formée. La quantité de formiate et l'oxalate produite va être estimée via l'analyse de la solution par chromatographie ionique.

Les produits majoritaires sont de forme gazeuse. Ce volume de gaz formé peut qualitativement être observé grâce au niveau du liquide dans le vase d'expansion. La quantification des différents gaz est possible que si le volume mort est connu. Celui est déterminé grâce aux graduations du vase d'expansion, le volume mort du reste de la cellule ayant préalablement été estimé dans les deux dispositifs par remplissage de la cellule avec de l'eau dont la mesure du volume va nous permettre de déterminer le volume mort.

La chromatographie en phase gazeuse

Un volume de gaz (500 μL) est analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les quantités de CO et de H_2 produit. La chromatographie en phase gazeuse est une technique de chromatographie d'absorption basée sur l'affinité entre la phase stationnaire (la colonne) et la phase mobile (le gaz éluant). Le chromatographe est de marque Agilent Technologies et de type 7820A. Celui-ci est relié à un ordinateur et l'enregistrement des chromatogrammes se fait via le logiciel Chemstation. Le détecteur est de type TCD (détecteur de conductibilité thermique), le signal mesuré dépend de la différence de conductibilité entre le gaz analysé et le gaz vecteur. La colonne capillaire est de type CP-CarboPlot P7 de marque Agilent Technologies, son diamètre intérieur est de 25 μm et sa longueur est de 25 m. Le four est à une température constante de 30 $^\circ\text{C}$, les temps de rétention sont de 1 min 05 pour H_2 , de 1 min 30 pour O_2 et N_2 (les deux pics se chevauchent légèrement), de 1 min 45 min pour CO et de 7 min pour le CO_2 . L'analyse dure donc environ 10 min et le gaz vecteur est l'argon

(pression constante de 0,5 bar). L'échantillon (500 μL) est prélevé grâce à une seringue de type Hamilton (1750 RN) purgée avec du CO_2 et ensuite injecté dans le chromatographe.

L'aire du pic obtenu pour chaque gaz est linéairement proportionnel à la quantité de gaz dans l'échantillon, il est donc nécessaire de faire des courbes d'étalonnage pour chacun des gaz et de les vérifier régulièrement. Ces courbes d'étalonnage s'effectue via l'injection de différents volumes connues de gaz purs (CO , Air Liquid) (H_2 , produit à l'aide d'un générateur d'hydrogène de marque F.DBS, modèle NMH₂ 500), cela permet ensuite d'obtenir une droite passant par le point d'ordonnée à l'origine égal à 0 et possédant une certaine pente. Grâce à l'aire sous le pic de l'échantillon analysé, il est possible de doser le volume de gaz présent.

La chromatographie ionique

Le chromatographe est de marque Dionex, modèle DX-100. Il est composé d'un détecteur à conductivité CD-20 de chez Dionex, d'un surpresseur ASRS-300 (Dionex) de 4 mm et le volume de la boucle d'injection est de 25 μL . Le logiciel de pilotage est le logiciel Integral. La séparation est réalisée grâce à une colonne échangeuse d'anions IonPac AS-10 de 4 mm de diamètre et de 250 mm de long. La phase mobile est une solution de NaOH 50mM et son débit est de 1 mL/min. Le temps d'analyse est de 5 min.

L'analyse nécessite un prétraitement de l'échantillon de solution issue de l'électrolyse. Il est nécessaire de faire précipiter la porphyrine et de diluer l'échantillon. Deux étapes sont donc nécessaires : la première consiste en la dilution du prélèvement (200 μL dans 100 mL d'eau ultra pure), la deuxième consiste en une filtration sur un filtre (VWR) de porosité 0,2 μm placé au bout de la seringue d'injection. Le dosage des ions s'effectue grâce à un étalonnage du chromatographe le même jour que l'analyse par des solutions de concentrations connues en formiate de sodium (Aldrich) et d'acide oxalique (Aldrich). Cet étalonnage permet d'obtenir une droite d'étalonnage à partir de laquelle il est possible de déterminer la concentration de l'échantillon analysé en oxalate ou formiate.

III. Synthèse

Les spectres RMN ^1H sont enregistrés à 298 K avec un spectromètre Bruker Avance III de fréquence 400 MHz et ont été référencés par rapport aux pics du solvant utilisé. Les déplacements sont référencés de la manière suivante : le déplacement chimique (ppm), la multiplicité (s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet), les constantes de couplages (Hz) et l'intégration. Une fois les porphyrines métallées, il n'est plus possible de faire une caractérisation par RMN car les molécules sont paramagnétiques (éclatement du spectre), c'est pourquoi seule une caractérisation en masse est donnée. La voltamétrie cyclique de la porphyrine sert aussi de méthode de caractérisation. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Daltonics MicrOTOFq et la méthode d'ionisation utilisée est l'électrospray.

III.A. Synthèse de la Fe(Cl)TPP

Dans un tricol de 100 mL, une solution de TPP (500 mg, 0,813 mmol), de bromure de fer (II) anhydre (3,506 g, 16,2 mmol) et de 2,6-lutidine (378 μL , 3,25 mmol) est préparée dans 40 mL de méthanol sec. Celle-ci est chauffée à 50 °C et agitée pendant 3 heures sous atmosphère inerte. Une fois le méthanol évaporé, le solide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 4 cm, hauteur 20 cm, éluant : dichlorométhane). Une reprecipitation dans un minimum de méthanol (10 mL environ), 2 à 3 gouttes de HCl pur et un maximum de diéthyl-éther permet d'obtenir FeTPP après une nuit à - 20 °C sous la forme d'un solide violet (510 mg, 89 %).

III.B. Synthèse de la CoTPP

La Co(TPP) est d'origine commercial (Sigma Aldrich). Après vérification, il s'avère que seulement une partie de celle-ci est métallée et que nous sommes donc en présence d'un mélange de CoTPP et de TPP. C'est pourquoi la porphyrine est à nouveau métallée.¹³²

Dans un tricol de 500 mL, le mélange (1 g, 1,626 mmol si on considère que le mélange est seulement constitué de TPP) est mis en solution dans du dioxane (250 mL), en présence d'acétate de cobalt (287mg, 1,626 mmol) et d'acide acétique (7,5 mL, 0,135 mol). La solution est mise à reflux pendant 7 h. 50 mL d'eau distillée sont ajoutés une fois la solution revenue à température ambiante. La porphyrine est alors séparée par filtration et lavée à l'eau (3 fois) et au méthanol (3 fois). La CoTPP est alors obtenue sous la forme d'une poudre violette (980 mg, un calcul de rendement est impossible car la composition du mélange de départ est inconnue)

III.C. Synthèse de CAT

Synthèse de la 5, 10, 15, 20-tétrakis(2',6'-diméthoxyphényl)-21H,23H-porphyrine (TDMPP)¹⁰⁷

Dans un tricol de 2L, une solution de 2'-6'-diméthoxybenzaldéhyde (1g, 6,02 mmol) et de pyrrole (0,419 mL, 602 mmol) est préparée dans du chloroforme sec (1 L), la solution est dégazée par un flux d'argon pendant 20 minutes au minimum. A cette solution est ajouté du BF₃OEt₂ (0,228 mL, 0,87 mmol) grâce à une seringue. La solution change alors de couleur instantanément pour virer au noir, celle-ci est agitée dans le noir toujours sous atmosphère inerte pendant 2 heures, alors du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) (1,02 g, 4,51 mmol) est ajouté dans le ballon. La solution est alors agitée sous reflux pour 1,5 heure en plus. Une fois la solution à température ambiante, 2 mL de triéthylamine sont ajoutés pour neutraliser l'excès d'acide. Le solvant est ensuite évaporé, et permet d'obtenir un solide noir avec des reflets violet. Celui-ci est purifié par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 8 cm, hauteur 40 cm, éluant : dichlorométhane). Après évaporation, reprécipitation dans un minimum de CH₂Cl₂ et un maximum d'hexane, la porphyrine (TDMPP) est obtenue sous la forme d'un solide de couleur violette (290 mg, 23%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.59 (s, 8H), 7.60 (t, J = 8 Hz, 4H), 6.89 (d, J = 8 Hz, 8H), 3.41 (s, 24H), -2.57 (s, 2H). HRESI-MS ([M+H]⁺) calculé pour C₅₂H₄₇N₄O₈ : 855,3388, trouvé : 855,3358.

Synthèse de la 5, 10, 15, 20-tétrakis(2',6'-dihydroxyphényl)-21H,23H-porphyrine (TDHPP).

Dans un tricol de 50 mL, une solution de porphyrine (TDMPP) (400 mg, 0,47 mmol) est préparée dans du dichlorométhane sec (15 mL) à -20 °C, BBr₃ (902 µL, 9,36 mmol) est alors ajouté. La solution verte obtenue est agitée pendant 12 h au minimum à température ambiante. La solution est ensuite placée dans l'eau glacée, et de l'acétate d'éthyle (50 mL) est ajouté à la suspension. L'excès de BBr₃ est alors neutralisé toujours dans l'eau glacée par ajout progressif d'une solution de NaHCO₃ saturé. L'excès d'acide est neutralisé lorsque la solution redevient violette, alors la phase organique est séparée, lavée deux fois à l'eau et séchée avec du Na₂SO₄ anhydre. La solution est alors évaporée et le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 4 cm, hauteur 25 cm, éluant : 20:1 acétate d'éthyle/méthanol) pour obtenir la porphyrine TDHPP sous la forme d'une poudre violette (300 mg, 87%). ¹H NMR (400 MHz, MeOD): δ 8.81 (s, 8H), 7.38 (t, J = 8 Hz, 4H), 6.72 (d, J = 8 Hz, 8H). HRESI-MS ([M+H]⁺) calculé pour C₄₄H₃₁N₄O₈:743,2436, trouvé : 743,2136.

Synthèse de la Chloro- 5, 10, 15, 20-tétrakis(2',6'-dihydroxyphényl)-porphyrine de fer (III) (FeTDHPP ou CAT)¹⁰⁹

Dans un tricol de 50 mL, une solution de TDHPP (200 mg, 0,27 mmol), de bromure de fer (II) anhydre (1,04 g, 4,85 mmol) et de 2,6-lutidine (78 µL, 0,67 mmol) est préparée dans 20 mL de méthanol sec, chauffée à 50 °C et agitée pendant 3 heures sous atmosphère inerte. Une fois le méthanol évaporé, le solide obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 4 cm, hauteur 20 cm, éluant : 1:1 méthanol/acétate d'éthyle). Une reprécipitation dans un minimum de méthanol (5 mL environ), 2 à 3 gouttes de HCl pur et un maximum de diéthyl-éther permet d'obtenir FCAT après une nuit à -20 °C sous la forme d'un solide brun (211 mg, 94%). HRESI-MS ([M]⁺) calculé pour C₄₄H₂₈FeN₄O₈ : 796,1242, trouvé : 796,1252.

III.D. Synthèse de FCAT

L'ensemble de la synthèse est basé sur la synthèse de CAT puisque les molécules sont similaires.^{109,130}

*Synthèse du 5-(Pentafluorophényl)dipyrrométhane.*¹³³

Dans un ballon de 100 mL, du pentafluorobenzaldéhyde (1 mL, 8,1 mmol) est dissous dans du pyrrole fraîchement distillé (25 mL, 0,375 mol) et dégazé à l'argon pendant 20 minutes, ensuite de l'acide trifluoroacétique (60 μ L, 0,81 mmol) est ajouté. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante dans le noir. Après évaporation, un solide marron clair est récupéré, solubilisé dans du dichlorométhane (200 mL), lavé avec une solution de NaOH 0,1 M (200 mL). La phase organique est ensuite lavée 2 fois à l'eau, puis séchée par Na₂SO₄ anhydre, filtrée et le solvant est évaporé. Un solide marron clair est à nouveau récupéré, celui-ci est purifié par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 4 cm, hauteur 20 cm, éluant : 80:20:1 hexane/acétate d'éthyle/triéthylamine). Après une recristallisation (eau/éthanol, 90:10), le produit est récupéré sous la forme d'une poudre blanche (1,15 g, 65 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 5,90 (s, 1H), 6,00-6,05 (m, 2H), 6,14-6,19 (m, 2H), 6,71-6,75 (m, 2H), 8,06 (s, 2H).

Synthèse de la 5, 15-bis(2',6'-diméthoxyphényl)-10, 20-bis(pentafluorophényl)-21H, 23H-porphyrine (DF₅DDMPP).

Dans un tricol de 1 L, une solution de 5-(pentafluorophényl)dipyrrométhane (1g, 3,20 mmol) et de 2,6-diméthoxybenzaldéhyde (532 mg, 3,20 mmol) dans du chloroforme sec (320 mL) est dégazée par un flux d'argon pendant 20 minutes. On ajoute du BF₃OEt₂ (149 μ L, 1,21 mmol) par l'intermédiaire d'une seringue. La solution est agitée à température ambiante sous atmosphère inerte dans le noir pendant 24 h. On ajoute du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) (543 mg, 2,40 mmol) à la solution et l'agitation est poursuivie pour 24 h de plus. Une deuxième portion identique de DDQ est alors ajoutée et la solution est mise sous reflux pendant 2,5 h. Le solvant est évaporé et le solide noir à reflet violet obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 8 cm, hauteur 40 cm, éluant : dichlorométhane). La porphyrine (DF₅DDMPP) est alors obtenue (445 mg, 30%) sous la

forme d'un solide violet. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ – 2,69 (s, 2H, NH), 3,53 (s, 12H, OCH_3), 7,02 (d, J = 8 Hz, 4H ArH), 7,77 (m, 4H, ArH), 8,70 (d, 4H, J = 4,8 Hz, $\text{H}_{\beta\text{-pyrolic}}$), 8,85 (d, 4H, J = 4,8 Hz, $\text{H}_{\beta\text{-pyrolic}}$). HRESI-MS ($[\text{M}+\text{H}]^+$) calculé pour $\text{C}_{48}\text{H}_{29}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ 915,1994, trouvé 915,2024.

Synthèse de la 5, 15-bis(2',6'-dihydroxyphényl)-10, 20-bis(pentafluorophényl)-21H, 23H-porphyrine (DF₅DDHPP).

Dans un tricol de 50 mL, une solution de DF₅DDMPP (300 mg, $3,28 \times 10^{-4}$ mol) dans du dichlorométhane sec (15 mL) est mise à – 20 °C avant d'ajouter du BBr_3 (630 μL , 6,56 mmol). La solution alors verte est mise sous agitation pendant au moins 12 h à température ambiante sous atmosphère inerte. Après avoir placé la solution dans l'eau glacée, on ajoute de l'acétate d'éthyle et l'excès d'acide est neutralisé par des ajouts progressifs d'une solution de NaHCO_3 saturée jusqu'à retrouver la coloration violette de la solution. La phase organique est séparée, lavée deux fois à l'eau, séchée sur Na_2SO_4 anhydre et filtrée. La solution obtenue est évaporée à sec et purifiée par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 4 cm, hauteur 25 cm, éluant : dichlorométhane). La porphyrine DF₅DDHPP est alors obtenue sous la forme d'une poudre violette (227 mg, 81%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ – 2,80 (s, 2H, NH), 6,97 (d, J = 8 Hz, 4H, ArH), 7,63 (t, J = 8 Hz, 2H, ArH), 8,87 (d, J = 4,4 Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrolic}}$), 9,08 (d, J = 4,8 Hz, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-pyrolic}}$). HRESI-MS ($[\text{M}+\text{H}]^+$) calculé pour $\text{C}_{44}\text{H}_{21}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ 859,1388, trouvé 859,1398.

Synthèse de la Chloro 5,15-bis(2',6'-dihydroxyphényl)-10,20-bis(pentafluorophényl)-porphyrine de fer (III) (FeDF₅DDHPP ou FCAT)

Dans un tricol de 50 mL, la porphyrine DF₅DDHPP (100 mg, $1,16 \times 10^{-4}$ mol), du bromure de fer (II) anhydre (452 mg, 2,09 mmol) et de la 2,6-lutidine (34 μL , $2,9 \times 10^{-4}$ mol) sont mis en solution du méthanol sec et chauffé à 50 °C sous agitation et atmosphère inerte pendant 3 h. Une fois refroidi, le méthanol est évaporé et le produit brut est alors purifié par chromatographie sur colonne (silice, diamètre 4 cm, hauteur 20 cm, éluant 90:10 dichlorométhane/méthanol). Le produit obtenu est précipité par solubilisation dans un minimum de CH_2Cl_2 , 2 à 3 gouttes de HCl pur sont ajoutés puis un volume important d'hexane. La porphyrine (FeDF₅DDHPP ou FCAT) est alors obtenue sous la forme d'une

poudre marron (108 mg, 98%). HRESI-MS ($[M]^+$) calculé pour $C_{44}H_{18}FeF_{10}N_4O_4$ 912,0512, trouvé 912,0513.

Produits et solvants

Les différents solvants utilisés pour les étapes de purifications et de traitements des réactions (méthanol, dichlorométhane, diéthyl-éther, chloroforme, hexane et acétate d'éthyle) sont de type AnalaR NORMAPUR et sont utilisés directement.

Les solvants utilisés pour les réactions (chloroforme, méthanol et dichlorométhane) ont la même provenance, mais doivent être sec. Ils sont donc pré-séchés sur CaH_2 (Aldrich) et distillés sous argon sur CaH_2 le jour même de leur utilisation ou la veille, dans ce cas ils sont conservés sous atmosphère inerte.

Les réactifs de synthèse et les solvants deutérés suivants sont utilisés sans purification supplémentaire :

- TPP (Aldrich)
- DDQ (Avacado)
- BF_3OEt_2 (Fluka Analytical)
- 2,6, Lutidine (Aldrich)
- NEt_3 (ProLabo)
- HCl (AnalaR NORMAPUR, 37 %)
- $FeBr_2$ (Sigma Aldrich)
- Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich)
- BBr_3 (Sigma Aldrich)
- $NaHCO_3$ (Sigma-Aldrich)
- 2',6' diméthoxybenzaldéhyde (Aldrich)
- Pentafluorobenzaldéhyde (Alfa Aesar)
- $CDCl_3$ (Euriso-Top)
- MeOD (Euriso-Top)
- Dioxane (SDS, puran)
- Acétate de cobalt (Alfa-Aesar)

La silice est de type Roth Kieselgel 60 0,06-0,2 mm.

Le pyrrole (Alfa-Aesar) est distillé avant utilisation, la distillation s'effectue sous vide et le pyrrole obtenu est conservé sous atmosphère inerte, dans le noir et à -20 °C.

Annexes

Annexe 1 : équation globale de la constante de vitesse apparente du mécanisme de réduction du CO₂ en CO catalysée par la FeTPP

La constante de vitesse apparente extraite des analyses de pied de la vague s'exprime à partir du mécanisme proposé au chapitre II (schéma II.8), rappelé ci-dessous. Pour plus de clarté, les différentes formes du catalyseur sont remplacées par des lettres (P, Q, B, C, C' et F) qui seront utilisées dans les calculs (Schéma A.1.) :

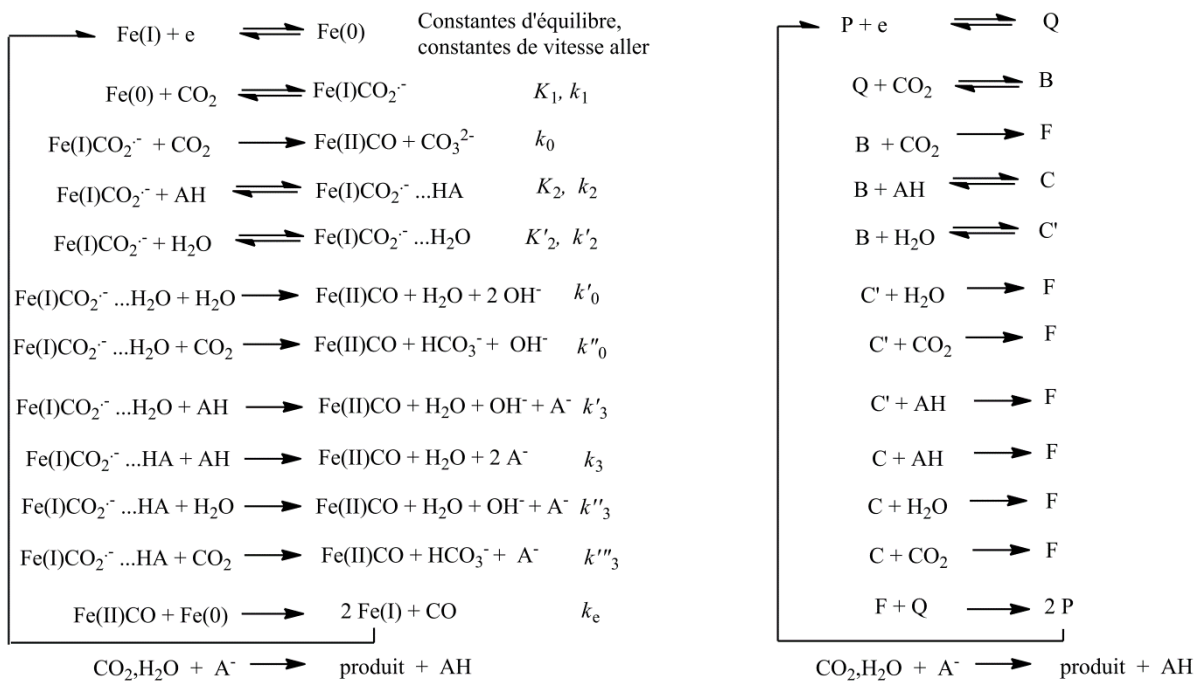


Schéma A.1. Rappel du schéma II.8 et simplification du mécanisme global.

La concentration au cours du temps des différentes formes du catalyseur (P pour Fe(I) et Q pour Fe(0)) dans la couche de diffusion est donnée par les équations suivantes:

$$\frac{\partial [\text{P}]}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 [\text{P}]}{\partial x^2} + 2k_e [\text{Q}][\text{F}]$$

$$\frac{\partial [\text{Q}]}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 [\text{Q}]}{\partial x^2} - k_1 [\text{Q}][\text{CO}_2] + k_{-1} [\text{B}] - k_e [\text{Q}][\text{F}]$$

La consommation du substrat (CO_2) et du co-substrat (HA ou H_2O) est considérée comme négligeable dans la couche de réaction et la concentration de ceux-ci à la surface de l'électrode est donc égale à la concentration de ceux-ci en solution. Ceci nous permet d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire sur les différentes formes intermédiaires du catalyseur (B, C, C' et F) et mène à :

$$\text{B} : (k_0[\text{CO}_2] + k_2[\text{AH}] + k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r + k_{-1})[\text{B}] = k_1[\text{Q}][\text{CO}_2] + k_{-2}[\text{C}] + k'_{-2}[\text{C}']$$

$$\text{C} : k_2[\text{B}][\text{AH}] = (k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])[\text{C}]$$

$$\text{C}' : k'_2[\text{B}][\text{H}_2\text{O}] = (k'_{-2} + k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])[\text{C}']$$

$$\text{F} : (k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])[\text{C}] + (k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])[\text{C}'] + k_0[\text{CO}_2][\text{B}] = k_e[\text{Q}][\text{F}]$$

D'où :

$$\frac{k_1[\text{Q}][\text{CO}_2]}{\left((k_0[\text{CO}_2] + k_2[\text{AH}] + k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r + k_{-1}) - k_{-2} \frac{k_2[\text{AH}]}{(k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])} - k'_{-2} \frac{k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r}{(k'_{-2} + k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])} \right)} = [\text{B}]$$

Et

$$\left\{ \frac{(k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])k_2[\text{AH}]}{(k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])} + \frac{(k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r}{(k'_{-2} + k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])} + k_0[\text{CO}_2] \right\} [\text{B}] = k_e[\text{Q}][\text{F}]$$

La combinaison des deux précédentes équations mènent à :

$$\frac{\left\{ \frac{(k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])k_2[\text{AH}]}{(k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])} + \frac{(k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r}{(k'_{-2} + k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])} + k_0[\text{CO}_2] \right\}}{k_0[\text{CO}_2] + k_{-1} + \frac{k_2[\text{AH}](k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])}{(k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])} + \frac{k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r(k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])}{(k'_{-2} + k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])}} \right\} k_1[\text{Q}][\text{CO}_2] = k_e[\text{Q}][\text{F}]$$

qui après transformation dans le but d'exprimer cette fonction en fonction des mêmes paramètres que l'expression de la concentration de Q dans la couche de diffusion mène à :

$$\begin{aligned} & -k_1[\text{Q}][\text{CO}_2] + k_{-1}[\text{B}] - k_e[\text{Q}][\text{F}] \\ & = k_1[\text{Q}][\text{CO}_2] \left\{ -1 + \frac{k_{-1} - \left\{ \frac{(k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])k_2[\text{AH}]}{k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2]} + \frac{(k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r}{k'_{-2} + k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2]} + k_0[\text{CO}_2] \right\}}{k_0[\text{CO}_2] + k_{-1} + \frac{k_2[\text{AH}](k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])}{k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2]} + \frac{k'_2[\text{H}_2\text{O}]_r(k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2])}{k'_{-2} + k'_3[\text{AH}] + k'_0[\text{H}_2\text{O}]_r + k'_0''[\text{CO}_2]}} \right\} \end{aligned}$$

L'expression de la concentration de Q dans la couche diffusion devient alors :

$$\frac{\partial[Q]}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2[Q]}{\partial x^2} - 2k_{\text{app}} [\text{CO}_2][Q]$$

où

$$k_{\text{app}} = k_1 \left\{ \frac{k_0[\text{CO}_2] + \frac{k_2[\text{AH}](k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])}{k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2]} + \frac{k_2'[\text{H}_2\text{O}]_r(k_3'[\text{AH}] + k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2])}{k_{-2}' + k_3'[\text{AH}] + k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2]}}{k_0[\text{CO}_2] + k_{-1} + \frac{k_2[\text{AH}](k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])}{k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2]} + \frac{k_2'[\text{H}_2\text{O}]_r(k_3'[\text{AH}] + k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2])}{k_{-2}' + k_3'[\text{AH}] + k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2]}} \right\}$$

Si on considère que la constante k_{-1} est grande face aux deux autres membres du dénominateur, ce qui est le cas puisqu'aucun ordre 0 n'est observé expérimentalement aux fortes concentrations en acide, alors k_{app} devient :

$$k_{\text{app}} = K_1 \left\{ k_0[\text{CO}_2] + \frac{k_2[\text{AH}](k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])}{(k_{-2} + k_3[\text{AH}] + k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])} + \frac{k_2'[\text{H}_2\text{O}]_r(k_3'[\text{AH}] + k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2])}{(k_{-2}' + k_3'[\text{AH}] + k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2])} \right\}$$

Si on considère que $k_{-2} \gg k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2]$ et $k_{-2}' \gg k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2]$, ce qui signifie que l'eau est un acide trop faibles pour rendre l'étape de formation de la première liaison hydrogène avec l'eau irréversible et que le CO_2 est trop faible pour pouvoir se substituer à l'acide alors :

$$k_{\text{app}} = K_1 \left\{ \begin{aligned} & k_0[\text{CO}_2] \\ & + \left[\frac{k_2(k_3''[\text{H}_2\text{O}]_r + k_3'''[\text{CO}_2])}{k_{-2} + k_3[\text{AH}]} + \frac{k_2'k_3'[\text{H}_2\text{O}]_r}{k_{-2}' + k_3'[\text{AH}]} \right] [\text{AH}] \\ & + \frac{k_2'[\text{H}_2\text{O}]_r(k_0'[\text{H}_2\text{O}]_r + k_0''[\text{CO}_2])}{k_{-2}' + k_3'[\text{AH}]} + \frac{k_2k_3}{k_{-2} + k_3[\text{AH}]} [\text{AH}]^2 \end{aligned} \right\}$$

Ce qui correspond à l'équation II.13 du manuscrit.

Annexe 2. Expression de l'équation régissant le mécanisme tout concerté du mécanisme de la réduction des dérivés chloroalkylés catalysée par la CoTPP

Le mécanisme tout-concerté envisagé est le suivant :

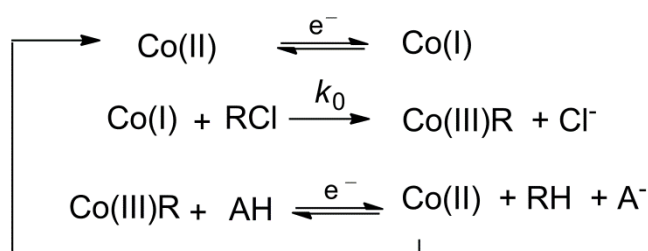


Schéma A.2. Mécanisme tout concerté envisagé dans le cadre de la réduction des dérivés chloroalkylés catalysée par la CoTPP.

Dans la suite :

$P = \text{Co(II)}$, $Q = \text{Co(I)}$, $\text{Co(III)R} = C$, $\text{RH} = D$, $\text{RCl} = A$, $\text{AH} = Z$

v est la vitesse de balayage, i le courant, E le potentiel d'électrode, T la température, S la surface d'électrode, t le temps, x la distance à l'électrode, C^0 concentration de P en solution, C_A^0 concentration de A en solution, C_Z^0 concentration de Z en solution, D_{cat} le coefficient de diffusion de P , k_s la constante de vitesse standard du transfert électronique, E_i le potentiel initiale de l'électrode, E_f le potentiel de fin de balayage aller, $E_{C+Z/D+P}^0$ est le potentiel standard du couple impliqué dans la réaction et qui dépend du pK de l'acide et k_0 la constante de vitesse de la réaction chimique d'alkylation de la porphyrine.

Les concentrations des différentes espèces impliquées dans le mécanisme sont exprimées par les équations aux dérivées partielles suivantes :

$$\frac{\partial[P]}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2[P]}{\partial x^2} \quad \text{A.1}$$

$$\frac{\partial[Q]}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2[Q]}{\partial x^2} - k_0[Q][A] \quad \text{A.2}$$

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2[C]}{\partial x^2} + k_0 [Q][A] \quad \text{A.3}$$

$$\frac{\partial[D]}{\partial t} = D_D \frac{\partial^2[D]}{\partial x^2} \quad \text{A.4}$$

$$\frac{\partial[Z]}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2[Z]}{\partial x^2} \quad \text{A.5}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$t = 0, x \geq 0 \text{ et } x = \infty, t \geq 0: [P] = C^0, [Q] = [C] = [D] = 0, [A] = C_A^0, [Z] = C_Z^0$$

$$x = 0, t \geq 0: [P] = [Q] \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{P/Q}^0)\right), \frac{i_2}{FS} = k_s C^0 [Z] \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}(E - E_{C+Z/D+P}^0)\right),$$

$$\frac{\partial([P] + [Q] + [C])}{\partial x} = 0, \alpha = \frac{1}{2}$$

L'expression du courant i prend en compte deux contributions, celle du couple P/Q (i_1) et celle du couple C/D (i_2). Ces deux contributions prennent la forme suivante :

$$\frac{i_1}{FS} = -D_{\text{cat}} \left(\frac{\partial[Q]}{\partial x} \right)_0, \frac{i_2}{FS} = D_{\text{cat}} \left(\frac{\partial[C]}{\partial x} \right)_0, \frac{i_1 - i_2}{FS} = D_{\text{cat}} \left(\frac{\partial[P]}{\partial x} \right)_0 \text{ et } i = i_1 + i_2$$

L'addition des équations (A.1) (A.2) et (A.3) définies précédemment suivie d'une intégration mène à :

$$[P]_{x=0} + [Q]_{x=0} + [C]_{x=0} = C^0$$

et après l'introduction d'une loi de Nernst (sur le premier transfert électronique à :

$$[Q]_{x=0} \left[1 + \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{P/Q}^0)\right) \right] + [C]_{x=0} = C^0 \quad \text{A.6}$$

L'intégration de l'équation A.1, en prenant en compte les conditions initiales, mène à :

$$[P]_{x=0} = C^0 - \frac{FC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i_1 - i_2}{\sqrt{t-\zeta}} d\zeta \quad \text{A.7}$$

Nous supposons que k_0 est grand (conditions de cinétiques pures), alors l'intégration de l'équation A.2 en état stationnaire donne :

$$[Q]_{x=0} = \frac{i_1}{FS\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0 C_A^0}}$$

Au niveau de la première vague,

$i_2 = 0$, et ainsi :

$$\frac{i_1}{FS\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0 C_A^0}} \exp\left(\frac{F}{RT}(E - E_{P/Q}^0)\right) = C^0 - \frac{FC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i_1}{\sqrt{t-\zeta}} d\zeta$$

Il s'agit là de l'équation de la vague correspondant à un mécanisme EC irréversible. Au niveau de la seconde vague comme la concentration en P à la surface de l'électrode est nulle alors $[P]_{x=0} = 0$, et l'équation A.7 devient :

$$\frac{i_1 - i_2}{FSC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}} = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}}$$

Au niveau de cette seconde vague, il est aussi possible de dire que la contribution de la partie droite de l'équation est quasiment nulle alors :

$$i_1 = i_2 = \frac{i}{2}$$

L'équation A.6 peut donc être transformée pour obtenir :

$$\frac{i}{2FSC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0C_A^0}}\left[1+\exp\left(\frac{F}{RT}(E-E_{\text{p/Q}}^0)\right)\right]+\frac{i}{2FSC^0k_sC_Z^0\exp\left(-\frac{F}{2RT}(E-E_{\text{C+Z/D+P}}^0)\right)}=1$$

soit :

$$i = \frac{2FSC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}}{\frac{1}{\sqrt{k_0C_A^0}}\left[1+\exp\left(\frac{F}{RT}(E-E_{\text{p/Q}}^0)\right)\right]+\frac{\sqrt{D_{\text{cat}}}}{k_sC_Z^0}\exp\left(\frac{F}{2RT}(E-E_{\text{C+Z/D+P}}^0)\right)} \quad \text{A.8}$$

Si on considère que Z qui est l'acide est en concentration assez grande pour que sa consommation soit négligeable à la surface de l'électrode alors $[Z]_{x=0} = C_Z^0$, aussi nous introduisons le potentiel standard apparent dépendant de la concentration de l'acide utilisé :

$$E_{2,\text{app}}^0 = -\frac{F}{RT}\left(E - \left(E_{\text{C+Z/D+P}}^0 + 2\frac{RT}{F}\ln\frac{C_Z^0}{C_P^0}\right)\right) = -\frac{F}{RT}(E - E_{\text{C+Z/D+P,app}}^0)$$

Ceci nous conduit à l'équation :

$$\frac{i}{2FSC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0C_A^0}} = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{F}{RT}(E-E_{\text{p/Q}}^0)\right)+\frac{\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0C_A^0}}{k_s}\exp\left(-\frac{E_{2,\text{app}}^0}{2}\right)}$$

Au potentiel très négatif, un plateau est atteint :

$$i_{\text{pl}} = 2FSC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0C_A^0}$$

Nous pouvons estimer qu'au niveau de la seconde vague, $\exp\left(\frac{F}{RT}(E-E_{\text{p/Q}}^0)\right) \approx 0$ et que la vague catalytique forme un plateau alors :

$$\frac{i}{2FSC^0\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0C_A^0}} = \frac{1}{1+\frac{\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_0C_A^0}}{k_s}\exp\left(-\frac{E_{2,\text{app}}^0}{2}\right)} = \frac{1}{1+\exp(-E_{1/2}/2)}$$

avec :

$$E_{1/2} = E_{C+Z/D+P}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{(k_s C_Z^0)^2}{D_{cat} k_1 C_A^0} \right)$$

Ce qui montre l'origine du décalage vers les potentiels positifs de la vague dans le cas d'un mécanisme tout concerté avec l'augmentation de la concentration en acide.

Annexe 3. Expression du courant et du courant de plateau dans le cadre de la réduction du CO₂ en CO catalysée par CAT et FCAT

Le cadre de la réduction de la réduction du CO₂ catalysée par CAT et FCAT est imposé par le mécanisme issu du schéma IV.3 où les différentes espèces sont remplacées par des lettres par plus de clarté dans les expressions :

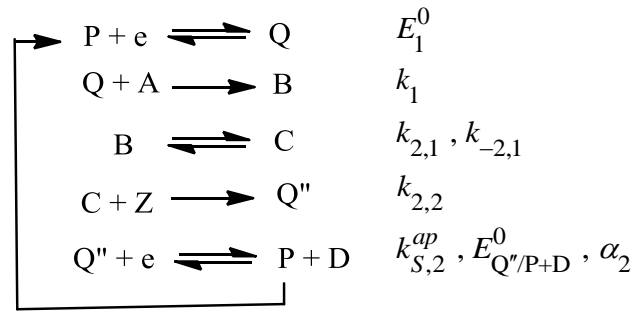


Schéma A.3. Mécanisme de la réduction du CO₂ en CO catalysée par CAT et FCAT.

Les profils de concentration des différentes espèces impliquées dans le mécanisme sont exprimés par les équations suivantes:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_P}{\partial t} &= D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial C_Q}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} - k_1 C_A^0 C_Q, \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + k_1 C_A^0 C_Q - k_{2,1} C_B + k_{-2,1} C_C \\
 \frac{\partial C_C}{\partial t} &= D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + k_{2,1} C_B - k_{-2,1} C_C - k_{2,2} C_Z^0 C_C, \quad \frac{\partial C_{Q''}}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 C_{Q''}}{\partial x^2} + k_{2,2} C_Z^0 C_C
 \end{aligned}$$

Les conditions aux limites à $x = 0$ et $t \geq 0$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial (C_P + C_{Q''} + C_Q)}{\partial x} &= 0, \quad \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_D}{\partial x} = 0, \\
 \frac{i_1}{FSD_{\text{cat}}} &= - \left[\frac{\partial C_Q}{\partial x} \right]_0, \quad \frac{i_2}{FSD_{\text{cat}}} = \left[\frac{\partial C_{Q''}}{\partial x} \right]_0, \quad \left[\frac{\partial C_P}{\partial x} \right]_0 = \frac{i_1 - i_2}{FSD_{\text{cat}}}
 \end{aligned}$$

$$\frac{(C_P)_0}{(C_Q)_0} = \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right], \quad \frac{i_2}{FS} = k_{s,2}^{app} (C_{Q'})_0 \exp\left[-\frac{\alpha_2 F}{RT}(E - E_{Q'/P+D}^0)\right]$$

Considérons :

$$\frac{\partial(C_P + C_{Q''} + C_Q + C_B + C_C)}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2(C_P + C_{Q''} + C_Q + C_B + C_C)}{\partial x^2}$$

$$\text{alors : } C_P + C_{Q''} + C_Q + C_B + C_C = C_{cat}^0$$

Les conditions de cinétiques sont pures, le profil de concentration de Q est considéré comme nulle car l'espèce Q, formée à l'électrode, est consommée rapidement alors :

$$D_{cat} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} - k_1 C_A^0 C_Q = 0$$

$$\text{ce qui nous mène à : } C_Q = (C_Q)_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1 C_A^0}{D_{cat}}} x\right) \text{ et } (C_Q)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat} k_1 C_A^0}}$$

L'approximation de l'état quasi-stationnaire peut être faite sur C :

$$C_C = \frac{k_{2,1}}{(k_{-2,1} + k_{2,2} C_Z^0)} C_B$$

$$\text{En introduisant : } k_{2,app} = \frac{k_{2,1} k_{2,2} C_Z^0}{(k_{-2,1} + k_{2,2} C_Z^0)},$$

on obtient :

$$\frac{\partial C_Q}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} - k_1 C_A^0 C_Q, \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} + k_1 C_A^0 C_Q - k_{2,app} C_B$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + k_1 C_A^0 C_Q - k_{2,2} C_Z^0 C_Q, (C_Q)_0 + \left(1 - \frac{k_{2,2}}{k_1 C_A^0}\right) (C_C)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat} k_{2,2}}}$$

La combinaison de ces équations en conditions de « cinétique pure » permet d'arriver à :

$$D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 \left(C_Q + \left(1 - \frac{k_{2,app}}{k_1 C_A^0} \right) C_B \right)}{\partial x^2} - k_{2,app} \left(C_Q + \left(1 - \frac{k_{2,app}}{k_1 C_A^0} \right) C_B \right) = 0, \quad \text{dont l'intégration donne :}$$

$$\left(C_Q \right)_0 + \left(1 - \frac{k_{2,app}}{k_1 C_A^0} \right) \left(C_B \right)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{\text{cat}} k_{2,app}}}$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_{\text{cat}} \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2}, \quad \text{conduisant ainsi à :}$$

$$\frac{\left(C_P \right)_0}{C_{\text{cat}}^0} = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi FSC_{\text{cat}}^0} \sqrt{D_{\text{cat}}}} \int_0^t \frac{i_1 - i_2}{\sqrt{t - \zeta}} d\zeta, \quad \frac{\left(C_Q \right)_0}{C_{\text{cat}}^0} = \frac{i_1}{FSC_{\text{cat}}^0 \sqrt{D_{\text{cat}} k_1 C_A^0}},$$

$$\frac{i_1}{FSC_{\text{cat}}^0 \sqrt{D_{\text{cat}} k_1 C_A^0}} \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_1^0) \right] = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi FSC_{\text{cat}}^0} \sqrt{D_{\text{cat}}}} \int_0^t \frac{i_1 - i_2}{\sqrt{t - \zeta}} d\zeta$$

Au niveau de la première vague $i_2 = 0$, donc

$$\frac{i}{FSC_{\text{cat}}^0 \sqrt{D_{\text{cat}} k_1 C_A^0}} \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_1^0) \right] = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi FSC_{\text{cat}}^0} \sqrt{D_{\text{cat}}}} \int_0^t \frac{i}{\sqrt{t - \zeta}} d\zeta, \quad \text{ce qui correspond à}$$

une vague irréversible pour un mécanisme EC, où le transfert électronique est nernstien et l'étape chimique est caractérisée par la constante de vitesse de pseudo premier ordre $k_1 C_A^0$

Au niveau de la seconde vague, il est possible de considérer que $\left(C_P \right)_0 = 0$, en effet cela peut sembler absurde à première vue puisque cela ne suit pas les conditions aux limites mais comme une condition applicable à la limite de la couche de réaction dans laquelle la concentration de Q'' qui remplace P après la pré-vague commence à décroître. En d'autres mots, passer la pré-vague consiste en une pré-électrolyse réalisée au pied de la vague catalytique. Celle-ci permet de convertir P en Q'' générant ainsi une couche de réaction à proximité de l'électrode dans laquelle la concentration en P est pratiquement nulle et dans laquelle la réaction catalytique a lieu à un potentiel plus négatif.

Ensuite :

$$(C_Q)_0 + \left(1 - \frac{k_{2,app}}{k_1 C_A^0}\right) (C_B)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat} k_{2,app}}},$$

$$\frac{k_1 C_A^0 - k_{2,app}}{k_1 C_A^0} (C_B)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat} k_{2,app}}} - \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat} k_1 C_A^0}} = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat}}} \left(\frac{1}{\sqrt{k_{2,app}}} - \frac{1}{\sqrt{k_1 C_A^0}} \right)$$

Ce qui mène à :

$$\frac{k_1 C_A^0 - k_{2,app}}{k_1 C_A^0} (C_B)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat}}} \frac{\sqrt{k_1 C_A^0} - \sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1 C_A^0} \sqrt{k_{2,app}}},$$

$$(C_B)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat}}} k_1 C_A^0 \frac{\sqrt{k_1 C_A^0} - \sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1 C_A^0} \sqrt{k_{2,app}} (k_1 C_A^0 - k_{2,app})},$$

$$(C_B)_0 = \frac{i_1}{FS \sqrt{D_{cat}}} \frac{\sqrt{k_1 C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}} (\sqrt{k_1 C_A^0} + \sqrt{k_{2,app}})}$$

$$\text{où } k_{2,app} = \frac{k_{2,1} k_{2,2} C_Z^0}{(k_{-2,1} + k_{2,2} C_Z^0)} \quad (\text{équation IV.2})$$

En suivant :

$$C_Q \left\{ 1 + \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_1^0) \right] \right\} + C_{Q''} + C_B + C_C = C_{cat}^0$$

Cela mène à :

$$\left\{ \frac{i}{2FS \sqrt{D_{cat} k_1 C_A^0}} \left\{ 1 + \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_1^0) \right] \right\} + \frac{i}{2FS k_{s,2}^{app}} \exp \left[\alpha_2 f (E - E_{Q^v/P+D}^0) \right] \right. \\ \left. + \frac{i}{2FS \sqrt{D_{cat}}} \frac{\sqrt{k_1 C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}} (\sqrt{k_1 C_A^0} + \sqrt{k_{2,app}})} \left[1 + \frac{k_{2,1}}{(k_{-2,1} + k_{2,2} C_Z^0)} \right] \right\} = C_{cat}^0$$

Cela permet d'arriver à l'expression du courant :

$$i = \frac{2FS\sqrt{D_{cat}}C_{cat}^0\sqrt{k_1C_A^0}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right] + \frac{\sqrt{k_1C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}}\left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1C_A^0}}\right)\left[1 + \frac{k_{2,1}}{(k_{-2,1} + k_{2,2}C_Z^0)}\right]} + \frac{\sqrt{D_{cat}}k_1C_A^0}{k_{S,2}^{app}}\exp\left[\alpha_2f(E - E_{Q''/P+D}^0)\right]}$$

Le courant de plateau (lorsque $E \ll E_1^0$ et $E \ll E_{Q''/P+D}^0$) (équation IV.1) va donc s'exprimer de la manière suivante :

$$i_{pl} = \frac{2FS\sqrt{D_{cat}}\sqrt{k_1C_A^0}C_{cat}^0}{1 + \frac{\sqrt{k_1C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}}\left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1C_A^0}}\right)\left[1 + \frac{k_{2,app}}{k_{2,2}C_Z^0}\right]}}$$

$$\text{où } k_{2,app} = \frac{k_{2,1}k_{2,2}C_Z^0}{(k_{-2,1} + k_{2,2}C_Z^0)} \quad (\text{équation IV.2})$$

L'équation du courant devient :

$$i = \frac{i_{pl}}{1 + \frac{\sqrt{D_{cat}}k_1C_A^0}{k_{S,2}^{app}}\exp\left[\alpha_2f(E - E_{Q''/P+D}^0)\right] + \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{k_1C_A^0}}{\sqrt{k_{2,app}}\left(1 + \frac{\sqrt{k_{2,app}}}{\sqrt{k_1C_A^0}}\right)\left[1 + \frac{k_{2,1}}{(k_{-2,1} + k_{2,2}C_Z^0)}\right]}}\exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right]}$$

Qu'il est possible de transformer de la manière suivante :

$$\frac{i}{i_{pl}} = \frac{1}{1 + \frac{i_{pl}}{2FSC_{cat}^0k_{S,2}^{app}}\exp\left[\alpha_2f(E - E_{Q''/P+D}^0)\right] + \frac{i_{pl}}{2FSC_{cat}^0\sqrt{D_{cat}}\sqrt{k_1C_A^0}}\exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right]}$$

Si nous supposons que le terme $\frac{\exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right]}{\sqrt{D_{cat}}\sqrt{k_1 C_A^0}}$ est petit comparé à $\frac{\exp\left[\alpha_2 f(E - E_{Q''/P+D}^0)\right]}{k_{S,2}^{app}}$ (le potentiel est plus que négatif que E_1^0)

Ce qui permet de simplifier l'équation du courant par (équation IV.5) :

$$i \approx \frac{i_{pl}}{1 + \exp\left[\alpha_2 \frac{F}{RT}(E - E_{1/2})\right]}$$

$$\text{où } E_{1/2} = E_{Q''/P+D}^0 + \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log(k_{S,2}^{app}) - \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log\left(\frac{i_{pl}}{2FSC_{cat}^0}\right),$$

qui après modification donne (équation IV.6) :

$$E_{1/2} = \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log k_f^{2nd ET, app} - \frac{RT \ln 10}{\alpha_2 F} \log\left(\frac{i_{pl}}{2FSC_{cat}^0}\right)$$

$$\text{où } k_f^{2nd ET, app} = k_{S,2} \exp\left(\alpha_2 F E_{Q''/P+D}^0 / RT\right)$$

$$\text{Au pied de la vague : } \log i = \log i_{pl} - \alpha_2 \frac{F}{RT \ln 10} (E - E_{1/2})$$

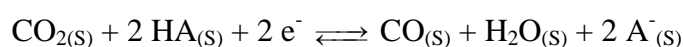
$$\text{Ainsi : } \log i = \log\left(2FSC_{cat}^0 k_f^{2nd ET, app}\right) - \frac{\alpha_2 F}{RT \ln 10} E \quad (\text{équation IV.8})$$

$$\text{Cependant au pied de la vague catalytique, le terme } \frac{i_{pl}}{2FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 C_A^0}} \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_1^0)\right]$$

$$\text{est prédominant alors } \log i = \log\left(2FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 C_A^0}\right) - \frac{F}{RT \ln 10} (E - E_1^0)$$

Annexe 4. Détermination du potentiel standard du couple CO₂/CO dans le DMF en présence d'un acide

La détermination du potentiel standard de la conversion du CO₂ en dans un solvant S, ici le DMF, en présence d'un acide AH, ici le phénol, référencée par rapport à une électrode normale à hydrogène se fait en pratique avec une électrode au calomel saturé et implique un décalage des potentiels de 0,241 V.



Cette détermination d'un potentiel standard via une électrode de référence aqueuse d'une réaction ayant lieu dans un solvant organique, le DMF ici, implique donc un potentiel de jonction entre le milieu expérimental et l'électrode de référence.

Le cycle thermodynamique envisagé est donc le suivant :

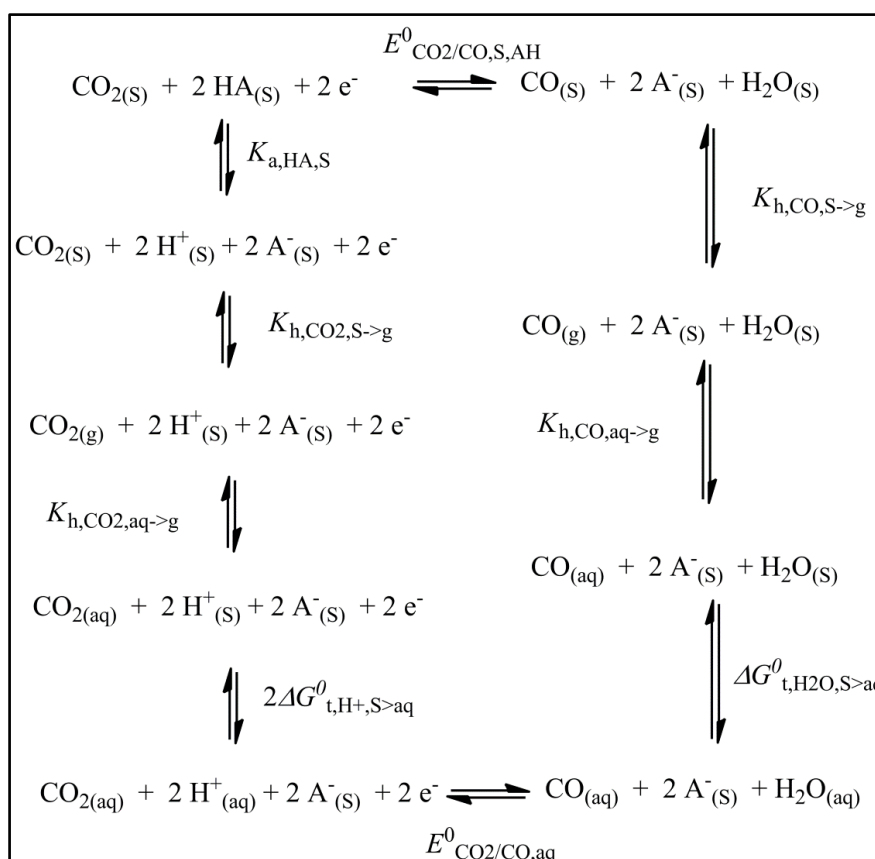


Schéma A.4. Cycle thermodynamique pour la réduction du CO₂ en CO dans le DMF en présence d'acide via une électrode de référence aqueuse.

Un potentiel de jonction $E_{J,DMF}$ entre la solution aqueuse de l'électrode de référence et la solution de DMF contenant l'électrolyte support et l'acide apparait donc dans la formule issue de ce cycle. Celui-ci relie le potentiel standard du couple CO_2/CO dans le DMF à ce même potentiel standard dans l'eau et mène à l'expression suivante :

$$E_{CO_2/CO,DMF,AH}^0 = E_{J,DMF} + E_{CO_2/CO,aq}^0 - \frac{RT \ln 10}{F} pK_{a,HA,DMF} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{K_{h,CO,DMF \rightarrow g}}{K_{h,CO,aq \rightarrow g}} \times \frac{K_{h,CO_2,aq \rightarrow g}}{K_{h,CO_2,DMF \rightarrow g}} \right) - \frac{(2\Delta G_{t,H^+,DMF \rightarrow aq}^0 - \Delta G_{t,H_2O,DMF \rightarrow aq}^0)}{2F} \quad A.9$$

où : - $E_{J,DMF} = 0,141 \text{ V}$ ^{134,135,136} est le potentiel de jonction entre les deux solutions, celui-ci a déjà été déterminé puisque ce problème a déjà été rencontré dans le cadre du transfert d'électron dissociatif au halogénure organique ^{137,138} et a été généralisé à tous les couples redox. ¹³⁴

- $E_{CO_2/CO,aq}^0 = -0,106 \text{ V vs. ENH}$ ¹³⁹ est le potentiel standard du couple CO_2/CO dans l'eau

- $K_{h,CO,DMF \rightarrow g} = 400$, $K_{h,CO,aq \rightarrow g} = 1040$, $K_{h,CO_2,aq \rightarrow g} = 29$, $K_{h,CO_2,DMF \rightarrow g} = 5$ sont les différentes constantes d'équilibre des réactions impliquant le passage du gaz (CO_2 ou CO) G de la solution (DMF ou H_2O) S à la phase gazeuse. Ces constantes sont définies de la manière suivante :

$$K_{h,G,S \rightarrow g} = \frac{(P_G / P^0)}{([G] / C^0)}$$

où $P_G = 1 \text{ bar}$, $P^0 = 1 \text{ bar}$, $C^0 = 1 \text{ M}$ et $[G]$ est la solubilité du gaz dans le solvant S . Les différentes valeurs de solubilités des gaz sont données dans le tableau A.1.

Solvant S	Gaz G	
	$[CO_2] \text{ (M)}$	$[CO] \text{ (M)}$
DMF	0,23 ¹⁴⁰	0,0025 ¹⁴¹
H_2O	0,038 ¹⁴²	0,00096 ¹⁴²

Tableau A.1. Solubilité du CO_2 et du CO dans le DMF et H_2O .

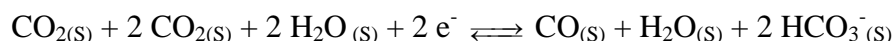
- $\Delta G^0_{t,H^+,DMF \rightarrow aq} = 0,186 \text{ eV}^{136}$ et $\Delta G^0_{t,H_2O,DMF \rightarrow aq} = -0,2 \text{ eV}^{143}$ sont les enthalpies

libres standards du passage des protons ou de l'eau du DMF à la solution aqueuse de l'électrode de référence.

La résolution numérique de l'expression A.9 donne l'équation A.10 :

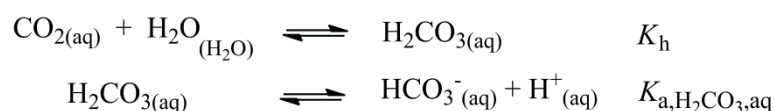
$$E^0_{\text{CO}_2/\text{CO},\text{DMF,AH}} = -0,259 - \frac{RT \ln 10}{F} pK_{a,\text{HA},\text{DMF}} \text{ V vs. ENH} \quad \text{A.10}$$

où le $pK_{a,\text{HA},\text{DMF}}$ est le pK_a de l'acide le plus fort. Dans le cas présent, l'acide le plus fort est le CO_2 en présence d'eau et la réaction a considéré est alors la suivante :

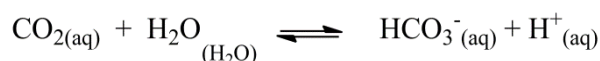


Ainsi en remplaçant le couple HA/A^- par le couple $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$, il est nécessaire d'estimer le $pK_{a,\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O},\text{DMF}}$ pour résoudre l'équation A.10.

Il est donc nécessaire de considérer la réaction suivante dans l'eau :



Ainsi pour la réaction globale :



$$K_{a,\text{CO}_2,\text{aq}} = K_{a,\text{H}_2\text{CO}_3,\text{aq}} \times K_h = 10^{-6,37}^{142}$$

En considérant le cycle thermodynamique suivant, il est possible de déterminer le $pK_{a,\text{CO}_2,\text{DMF}}$

.

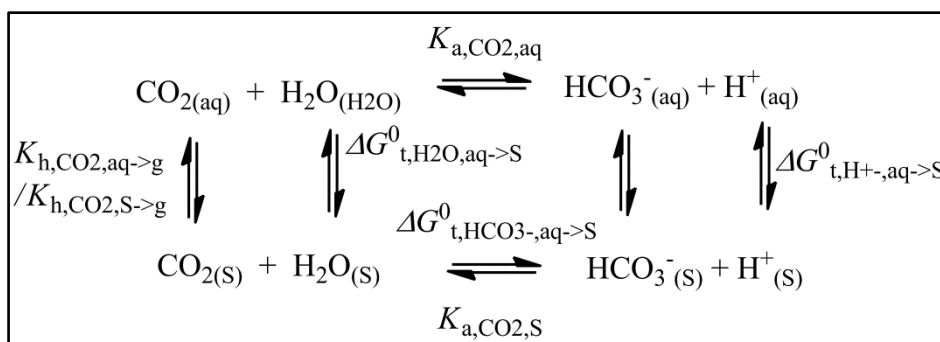


Schéma A.5. Cycle thermodynamique permettant la détermination du pK du CO_2 en solution aqueuse.

$$pK_{a,\text{CO}_2,\text{DMF}} = \left(pK_{a,\text{CO}_2,\text{aq}} + \log \left(\frac{K_{h,\text{CO}_2,\text{aq} \rightarrow \text{g}}}{K_{h,\text{CO}_2,\text{DMF} \rightarrow \text{g}}} \right) + \frac{1}{RT \ln 10} \left(-\Delta G_{t,\text{H}_2\text{O},\text{aq} \rightarrow \text{DMF}}^0 + \Delta G_{t,\text{HCO}_3^-, \text{aq} \rightarrow \text{DMF}}^0 + \Delta G_{t,\text{H}^+, \text{aq} \rightarrow \text{DMF}}^0 \right) \right)$$

où : - $\Delta G_{t,\text{HCO}_3^-, \text{aq} \rightarrow \text{DMF}}^0 = 0,4 \text{ eV}^{97}$ est l'enthalpie libre standard du passage des bicarbonates de la solution aqueuse de l'électrode de référence au DMF.

- $pK_{a,\text{CO}_2,\text{aq}} = 6,37^{142}$

- les autres constantes ayant été déterminées au préalable

Dont l'application numérique donne $pK_{a,\text{CO}_2,\text{DMF}} = 7,37$ et l'injection dans l'équation A.10 nous permet de conclure : $E_{\text{CO}_2/\text{CO},\text{DMF}}^0 = -0,835 \text{ V. vs. ENH}$

Il est alors possible d'appliquer cette méthode à d'autres solvants organiques (par exemple l'acétonitrile) et à d'autres acides. Il est cependant nécessaire de prêter attention à la force de l'acide utilisé surtout si celui-ci est plus fort que le CO_2 dans l'eau car dans ce cas, ce n'est le pK du CO_2 qu'il faut prendre en compte mais le pK de l'acide dans le DMF.

Bibliographie

1. Savéant, J.-M., Introduction: Molecular and Biomolecular Electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2111-2112.
2. Allen, J. F., Photosynthesis of ATP Electrons, Proton Pumps, Rotors, and Poise. *Cell* **2002**, *110* (3), 273-276.
3. Mitchell, P., Keilin's Respiratory Chain Concept and its Chemiosmotic Consequences. *Science* **1979**, *206* (4423), 1148-1159.
4. Tard, C.; Pickett, C. J., Structural and Functional Analogues of the Active Sites of the [Fe]-, [NiFe]-, and [FeFe]-Hydrogenases. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (6), 2245-2274.
5. Savéant, J.-M., *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*. John Wiley & Sons: 2006.
6. Houmam, A., Electron Transfer Initiated Reactions: Bond Formation and Bond Dissociation. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2180-2237.
7. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Concerted Proton-Electron Transfers: Electrochemical and Related Approaches. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (7), 1019-1029.
8. Dempsey, J. L.; Winkler, J. R.; Gray, H. B., Proton-Coupled Electron Flow in Protein Redox Machines. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (12), 7024-7039.
9. Stubbe, J.; Nocera, D. G.; Yee, C. S.; Chang, M. C. Y., Radical Initiation in the Class I Ribonucleotide Reductase: Long-Range Proton-Coupled Electron Transfer? *Chem. Rev.* **2003**, *103* (6), 2167-2202.
10. Rutherford, A. W.; Boussac, A., Water Photolysis in Biology. *Science* **2004**, *303* (5665), 1782-1784.
11. Barber, J., Photosynthetic Energy Conversion: Natural and Artificial. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 185-196.
12. Lewis, N. S.; Nocera, D. G., Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103* (43), 15729-15735.
13. Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V.; Thorp, H. H., The Possible Role of Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) in Water Oxidation by Photosystem II. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46* (28), 5284-5304.
14. Costentin, C.; Louault, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Evidence for Concerted Proton-Electron Transfer in the Electrochemical Oxidation of Phenols with Water as Proton Acceptor. Tri-*tert*-butylphenol. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (47), 15817-15819.
15. Costentin, C.; Louault, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., The Electrochemical Approach to Concerted Proton-Electron Transfers in the Oxidation of Phenols in Water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106* (43), 18143-18148.
16. Bonin, J.; Costentin, C.; Louault, C.; Robert, M.; Routier, M.; Savéant, J.-M., Intrinsic Reactivity and Driving Force Dependence in Concerted Proton-Electron Transfers to Water illustrated by Phenol Oxidation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107* (8), 3367-3372.
17. Bard, A. J.; Fox, M. A., Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28* (3), 141-145.
18. Savéant, J.-M., Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2348-2378.
19. Gasteiger, H. A.; Marković, N. M., Just a Dream or Future Reality? *Science* **2009**, *324* (5923), 48-49.
20. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (6), 2423-2436.
21. Smieja, J. M.; Sampson, M. D.; Grice, K. A.; Benson, E. E.; Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P., Manganese as a Substitute for Rhenium in CO₂ Reduction Catalysts: The Importance of Acids. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (5), 2484-2491.
22. Costentin, C., Electrochemical Approach to the Mechanistic Study of Proton-Coupled Electron Transfer. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2145-2179.

23. Laviron, E., Theoretical Study of a $1e^-$, $1H^+$ Surface Electrochemical Reaction (Four-Member Square Scheme) when the Protonation Reactions are at Equilibrium. *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1980**, 109 (1–3), 57-67.
24. Laviron, E., Electrochemical Reactions with Protonations at Equilibrium: Part II. The $1e^-$, $1H^+$ Reaction (Four-Member Square Scheme) for a Heterogeneous Reaction. *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1981**, 124 (1–2), 1-7.
25. Laviron, E., Electrochemical Reactions with Protonations at Equilibrium Part V. The $1e^-$, $1H^+$ Homogeneous Isotopic Exchange Reaction. *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1982**, 134 (2), 205-212.
26. Laviron, E., Electrochemical Reactions with Protonations at Equilibrium: Part VI. The Homogeneous Electron Exchange Reaction between a Mono-electronic and a $1e^-$, $1H^+$ System. *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1982**, 137 (1), 1-15.
27. Marcus, R. A., Electron Transfer at Electrodes and in Solution: Comparison of Theory and Experiment. *Electrochim. Acta* **1968**, 13 (5), 995-1004.
28. Hush, N. S., Homogeneous and Heterogeneous Optical and Thermal Electron Transfer. *Electrochim. Acta* **1968**, 13 (5), 1005-1023.
29. Levich, V. G., Present State of the Theory of Oxidation-Reduction in Solution (Bulk and Electrode Reactions). *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley ed.; Delahay, P., Tobias, C.W., Ed. Wiley: New York, 1955; Vol. 13, pp 250-371.
30. Sutin, N. Theory of Electron Transfer Reactions: Insights and Hindsight., *Prog. Inorg. Chem. Soc.* **1983**, (30), 441.
31. Clarence, L., Zur Theorie der Energieübertragung. II. *Phys. Z. Sowjet* **1932**, (2), 46.
32. Zener, C., Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels. *Proc. Royal Soc. London. A* **1932**, 137 (833), 696-702.
33. Cukier, R. I., Proton-Coupled Electron Transfer Reactions: Evaluation of Rate Constants. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (38), 15428-15443.
34. Cukier, R. I., A Theory for the Rate Constant of a Dissociative Proton-Coupled Electron-Transfer Reaction. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103 (30), 5989-5995.
35. Cukier, R. I., A Theory that Connects Proton-Coupled Electron-Transfer and Hydrogen-Atom Transfer Reactions. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (7), 1746-1757.
36. Hammes-Schiffer, S., Theoretical Perspectives on Proton-Coupled Electron Transfer Reactions. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34 (4), 273-281.
37. Hammes-Schiffer, S., Theory of Proton-Coupled Electron Transfer in Energy Conversion Processes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42 (12), 1881-1889.
38. Hammes-Schiffer, S.; Stuchebrukhov, A. A., Theory of Coupled Electron and Proton Transfer Reactions. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (12), 6939-6960.
39. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Electrochemical Concerted Proton and Electron Transfers. Potential-Dependent Rate Constant, Reorganization Factors, Proton Tunneling and Isotope Effects. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 588 (2), 197-206.
40. Rosenthal, J.; Nocera, D. G., Role of Proton-Coupled Electron Transfer in O–O Bond Activation. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (7), 543-553.
41. Chng, L. L.; Chang, C. J.; Nocera, D. G., Catalytic O–O Activation Chemistry Mediated by Iron Hangman Porphyrins with a Wide Range of Proton-Donating Abilities. *Org. Letters* **2003**, 5 (14), 2421-2424.
42. Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Ultra-Efficient Selective Homogeneous Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by an Iron(0) Porphyrin associated with a Weak Brønsted Acid Co-Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116 (11), 5015-5016.

43. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Tard, C., Breaking Bonds with Electrons and Protons. Models and Examples. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (1), 271-280.
44. Costentin, C.; Hajj, V.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Tard, C., Concerted Heavy-Atom Bond Cleavage and Proton and Electron Transfers illustrated by Proton-Assisted Reductive Cleavage of an O–O bond. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108* (21), 8559-8564.
45. Savéant, J.-M., A Simple Model for the Kinetics of Dissociative Electron Transfer in Polar Solvents. Application to the Homogeneous and Heterogeneous Reduction of Alkyl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (22), 6788-6795.
46. Edwards, S. J.; Soudackov, A. V.; Hammes-Schiffer, S., Analysis of Kinetic Isotope Effects for Proton-Coupled Electron Transfer Reactions†. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (10), 2117-2126.
47. Bhugun, I., Catalyse de la Réduction Electrochimique du Dioxyde de Carbone par les Porphyrines de Fer(0). Effet Synergique des Acides de Brönsted et de Lewis. *Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire* **1995**, *Doctorat*, 145.
48. Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. Synergistic Effect of Lewis Acid Cations. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (51), 19981-19985.
49. Roubelakis, M. M.; Bediako, D. K.; Dogutan, D. K.; Nocera, D. G., Proton-Coupled Electron Transfer Kinetics for the Hydrogen Evolution Reaction of Hangman Porphyrins. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (7), 7737-7740.
50. Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M., Splitting Water with Cobalt. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (32), 7238-7266.
51. Savéant, J.-M.; Vianello, E., Potential-Sweep Chronoamperometry Theory of Kinetic Currents in the Case of a First Order Chemical Reaction preceding the Electron-Transfer Process. *Electrochim. Acta* **1962**, *8* (12), 905-923.
52. Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Saveant, J.-M., Turnover Numbers, Turnover Frequencies and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (27), 11235-11242.
53. Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Savéant, J.-M., Chemical Catalysis of Electrochemical Reactions. Homogeneous Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. Role of the Addition of Magnesium Cations. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (22), 8455-8466.
54. Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Brönsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (7), 1769-1776.
55. Takeda, H.; Ishitani, O., Development of Efficient Photocatalytic Systems for CO₂ Reduction using Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes based on Mechanistic Studies. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (3–4), 346-354.
56. Doherty, M. D.; Grills, D. C.; Muckerman, J. T.; Polyansky, D. E.; Fujita, E., Toward more Efficient Photochemical CO₂ Reduction: Use of scCO₂ or Photogenerated Hydrides. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21–22), 2472-2482.
57. Windle, C. D.; Perutz, R. N., Advances in Molecular Photocatalytic and Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (21–22), 2562-2570.
58. Berardi, S.; Drouet, S.; Francas, L.; Gimbert-Surinach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A., Molecular Artificial Photosynthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**. *Just accepted*.
59. Suchet, P. A., Le Cycle Biogéochimique du Carbone. *L'actualité chimique* **2013**, *371-372*, 25-29.
60. Hervé Toulhoat, L. F., Valorisation Chimique du CO₂ : les Conditions du Sens. *L'actualité chimique*, 2013; Vol. 371-372, 35-39.
61. Pakhare, D.; Spivey, J., A Review of Dry CO₂ Reforming of Methane over Noble Metal Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2014**. *Just accepted*.

62. Vassiliev, Y. B.; Bagotsky, V. S.; Osetrova, N. V.; Khazova, O. A.; Mayorova, N. A., Electroreduction of Carbon Dioxide: Part I. The Mechanism and Kinetics of Electroreduction of CO₂ in Aqueous Solutions on Metals with high and moderate Hydrogen Overvoltages. *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1985**, 189 (2), 271-294.
63. Vassiliev, Y. B.; Bagotzky, V. S.; Khazova, O. A.; Mayorova, N. A., Electroreduction of Carbon Dioxide: Part II. The Mechanism of Reduction in Aprotic Solvents. *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1985**, 189 (2), 295-309.
64. Schwarz, H. A.; Dodson, R. W., Reduction Potentials of CO₂ and the Alcohol Radicals. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (1), 409-414.
65. Lamy, E.; Nadjo, L.; Savéant, J.-M., Standard Potential and Kinetic Parameters of the Electrochemical Reduction of Carbon dioxide in Dimethylformamide. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, 78 (2), 403-407.
66. Gennaro, A.; Isse, A. A.; Severin, M.-G.; Vianello, E.; Bhugun, I.; Savéant, J.-M., Mechanism of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Inert Electrodes in Media of Low Proton Availability. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92 (20), 3963-3968.
67. Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M., Electrocatalytic and Homogeneous Approaches to Conversion of CO₂ to Liquid Fuels. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (1), 89-99.
68. Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R., Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Mediated by Re(bipy)(CO)₃Cl (bipy = 2,2'-bipyridine). *Chem. Comm.* **1984**, (6), 328-330.
69. Raebiger, J. W.; Turner, J. W.; Noll, B. C.; Curtis, C. J.; Miedaner, A.; Cox, B.; DuBois, D. L., Electrochemical Reduction of CO₂ to CO Catalyzed by a Bimetallic Palladium Complex. *Organometallics.* **2006**, 25 (14), 3345-3351.
70. Bourrez, M.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A., [Mn(bipyridyl)(CO)₃Br]: An Abundant Metal Carbonyl Complex as Efficient Electrocatalyst for CO₂ Reduction. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50 (42), 9903-9906.
71. Chen, Z.; Chen, C.; Weinberg, D. R.; Kang, P.; Concepcion, J. J.; Harrison, D. P.; Brookhart, M. S.; Meyer, T. J., Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO by Polypyridyl Ruthenium Complexes. *Chem. Comm.* **2011**, 47 (47), 12607-12609.
72. Beley, M.; Collin, J.-P.; Ruppert, R.; Sauvage, J.-P., Nickel(II)-cyclam: an Extremely Selective Electrocatalyst for Reduction of CO₂ in Water. *Chem. Comm.* **1984**, (19), 1315-1316.
73. Beley, M.; Collin, J. P.; Ruppert, R.; Sauvage, J. P., Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Nickel Cyclam²⁺ in Water: Study of the Factors affecting the Efficiency and the Selectivity of the Process. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (24), 7461-7467.
74. Costentin, C.; Louault, C.; Teillout, A.-L., La Voltamétrie Cyclique pour Sonder les Mécanismes Réactionnels : Transfert Electronique Lent Rapide. *Bull. Un. Phys.* **2009**, 103 (918), 7-20.
75. Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M., Homogeneous Catalysis of Electrochemical Hydrogen Evolution by Iron(0) Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (16), 3982-3983.
76. Andrieux, C. P.; Gamby, J.; Hapiot, P.; Savéant, J.-M., Evidence for Inverted Region Behavior in Proton Transfer to Carbanions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (33), 10119-10124.
77. Savéant, J.-M.; Vianello, E., Potential-Sweep Chronoamperometry: Kinetic Currents for First-Order Chemical Reaction Parallel to Electron-Transfer Process (Catalytic Currents). *Electrochim. Acta* **1965**, 10 (9), 905-920.
78. Savéant, J.-M., *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: an Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2006; p 508.
79. Savéant, J.-M.; Su, K.-B., Homogeneous Redox Catalysis of Multielectron Electrochemical Reactions. Part I. Competition Between Heterogeneous and Homogeneous Electron Transfer. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, 196 (1), 1-22.
80. Savéant, J.-M.; Su, K.-B., Homogeneous Redox Catalysis of Electrochemical Reaction. Part VI. Zone Diagram Representation of the Kinetics Regimes. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 171 (1-2), 341-349.

81. Bhugun, I.; Savéant, J.-M., Self-Inhibition in Catalytic Processes: Cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408* (1-2), 5-14.
82. Wilson, G. S.; Peychal-Heiling, G., Electrochemical Studies of Tetraphenylporphyrin, Tetraphenylchlorin, and Tetraphenylbacteriochlorin. *Anal. Chem.* **1971**, *43* (4), 550-556.
83. Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Prior, D. V.; Morris, J. J.; Taylor, P. J., Hydrogen Bonding. Part 10, A Scale of Solute Hydrogen-Bond Basicity using log K Values for Complexation in Tetrachloromethane. *J. Chem. Soc., Perkins Trans. 2* **1990**, (4), 521-529.
84. Smith, E. L.; Mervyn, L.; Muggleton, P. W.; Johnson, A. W.; Shaw, N., Chemical Routes to Coenzyme B₁₂ and Analogues. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1964**, *112* (2), 565-574.
85. Schrauzer, G. N.; Deutsch, E.; Windgassen, R. J., The Nucleophilicity of Vitamin B₁₂. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (9), 2441-2442.
86. (a) Momenteau, M.; Lexa, D., Cobalt — bis(histidine methyl ester) Deuteroporphyrin IX: A Coenzyme B₁₂ related Model. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1974**, *58* (4), 940-944; (b) Argüello, J. E.; Costentin, C.; Griveau, S.; Savéant, J.-M., Role of Protonation and of Axial Ligands in the Reductive Dechlorination of Alkyl Chlorides by Vitamin B₁₂ Complexes. Reductive Cleavage of Chloroacetonitrile by Co(I) Cobalamins and Cobinamides. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (14), 5049-5055.
87. (a) Lexa, D.; Savéant, J.-M., Electrochemistry of Vitamin B₁₂. III. One-Electron Intermediates in the Reduction of Methylcobalamin and Methylcobinamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (10), 3220-3222; (b) Lexa, D.; Savéant, J.-M., The Electrochemistry of Vitamin B₁₂. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16* (7), 235-243.
88. (a) Birke, R. L.; Huang, Q.; Spataru, T.; Gosser, D. K., Electroreduction of a Series of Alkylcobalamins: Mechanism of Stepwise Reductive Cleavage of the Co-C Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (6), 1922-1936; (b) Spataru, T.; Birke, R. L., Carbon-Cobalt Bond Distance and Bond Cleavage in One-Electron Reduced Methylcobalamin: A Failure of the Conventional DFT Method. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (28), 8599-8604; (c) Spataru, T.; Birke, R. L., The effect of Solvent on the Electrode Process of Methylcobalamin as studied by Cyclic Voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *593* (1-2), 74-86.
89. (a) Zhou, D.-L.; Tinembart, O.; Scheffold, R.; Walder, L., Influence of the Axial Alkyl Ligand on the Reduction Potential of Alkylcob(III)alamins and Alkylcob(III)yrinates. *Helvetica Chim. Acta* **1990**, *73* (8), 2225-2241; (b) Zhou, D.-L.; Walder, P.; Scheffold, R.; Walder, L., SN2 or Electron Transfer? A New Technique Discriminates the Mechanisms of Oxidative Addition of Alkyl Halides to Corrinato- and Porphyrinatocobalt(I). *Helvetica Chim. Acta* **1992**, *75* (4), 995-1011.
90. Vlasie, M. D.; Banerjee, R., Tyrosine 89 Accelerates Co-Carbon Bond Homolysis in Methylmalonyl-CoA Mutase. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (18), 5431-5435.
91. Perree-Fauvet, M.; Gaudemer, A.; Boucly, P.; Devynck, J., Porphines de Cobalt une Liaison Cobalt-Carbone: Synthèse, Réaction avec l'Oxygène Moléculaire et Etude Electrochimique. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120* (3), 439-451.
92. Lexa, D.; Savéant, J.-M.; Soufflet, J. P., Chemical Catalysis of the Electrochemical Reduction of Alkyl Halides. Comparison between Cobalt-Tetraphenylporphyrin and Vitamin B₁₂ Derivatives. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *100* (1-2), 159-172.
93. Nadjo, L.; Savéant, J.-M., Linear Sweep Voltammetry. Kinetic Control by Charge Transfer and/or Secondary Chemical Reactions. I. Formal Kinetics. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, *48* (1), 113-145.
94. Cardinale, A.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Dissociative Electron Transfer to Haloacetonitriles. An Example of the Dependency of in-Cage Ion-Radical Interactions upon the Leaving Group. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13533-13539.
95. Gamby, J. Etude de la Dynamique de la Réaction du Transfert de Proton sur un Atome de Carbone Non-Activé par la Technique de Photo Injection d'Electrons. Université Paris VII - Denis Diderot, Paris, *Doctorat*, 2003.

96. Bortolamei, N.; Isse, A. A.; Gennaro, A., Estimation of Standard Reduction Potentials of Alkyl Radicals involved in Atom Transfer Radical Polymerization. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (27), 8312-8318.
97. Izutsu, K., *Acid-Base Dissociation Constants in Dipolar Aprotic Solvents*. Blackwell: 1990.
98. Kiefer, P. M.; Hynes, J. T., Kinetic Isotope Effects for Nonadiabatic Proton Transfer Reactions in a Polar Environment. 1. Interpretation of Tunneling Kinetic Isotopic Effects. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (52), 11793-11808.
99. Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L., The roles of the First and Second Coordination Spheres in the Design of Molecular Catalysts for H₂ Production and Oxidation. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 62-72.
100. Small, Y. A.; DuBois, D. L.; Fujita, E.; Muckerman, J. T., Proton Management as a Design Principle for Hydrogenase-Inspired Catalysts. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (8), 3008-3020.
101. Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L., A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s⁻¹ for H₂ Production. *Science* **2011**, *333* (6044), 863-866.
102. DuBois, D. L.; Bullock, R. M., Molecular Electrocatalysts for the Oxidation of Hydrogen and the Production of Hydrogen – The Role of Pendant Amines as Proton Relays. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (7), 1017-1027.
103. McGuire Jr, R.; Dogutan, D. K.; Teets, T. S.; Suntivich, J.; Shao-Horn, Y.; Nocera, D. G., Oxygen Reduction Reactivity of Cobalt(II) Hangman Porphyrins. *Chem. Sci.* **2010**, *1* (3), 411-414.
104. Dogutan, D. K.; Stoian, S. A.; McGuire, R.; Schwalbe, M.; Teets, T. S.; Nocera, D. G., Hangman Corroles: Efficient Synthesis and Oxygen Reaction Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133* (1), 131-140.
105. Lee, C. H.; Dogutan, D. K.; Nocera, D. G., Hydrogen Generation by Hangman Metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (23), 8775-8777.
106. Carver, C. T.; Matson, B. D.; Mayer, J. M., Electrocatalytic Oxygen Reduction by Iron Tetra-arylporphyrins Bearing Pendant Proton Relays. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (12), 5444-5447.
107. Sen, A.; Suslick, K. S., Shape-Selective Discrimination of Small Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (46), 11565-11566.
108. Dogutan, D. K.; McGuire, R.; Nocera, D. G., Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hangman β -Octafluoro Corroles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9178-9180.
109. Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M., A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* **2012**, *338* (6103), 90-94.
110. Costentin, C.; Drouet, S.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M., Proton-Coupled Electron Transfer Cleavage of Heavy-Atom Bonds in Electrocatalytic Processes. Cleavage of a C–O Bond in the Catalyzed Electrochemical Reduction of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (24), 9023-9031.
111. Arguello, J. E.; Costentin, C.; Griveau, S.; Savéant, J.-M., Role of Protonation and of Axial Ligands in the Reductive Dechlorination of Alkyl Chlorides by Vitamin B₁₂ Complexes. Reductive Cleavage of Chloroacetonitrile by Co(I) Cobalamins and Cobinamides. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (14), 5049-5055.
112. Baffert, C.; Artero, V.; Fontecave, M., Cobaloximes as Functional Models for Hydrogenases. 2. Proton Electroreduction Catalyzed by Difluoroborylbis(dimethylglyoximate)cobalt(II) Complexes in Organic Media. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (5), 1817-1824.
113. Costentin, C.; Savéant, J. M.; Robert, M., Pending Acid-Base Groups in Molecular Catalysts: H-Bond Promoters or Proton Relays? Conversion of CO₂ to CO by Electrogenerated Iron(0)Porphyrins Bearing Prepositioned Phenol Functionalities. Mechanistic Insight. *Submitted* **2014**.
114. Rudolph, M., Digital Simulations on Unequally Spaced Grids.: Part 2. Using the Box Method by Discretisation on a Transformed Equally Spaced Grid. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *543* (1), 23-39.

115. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Tard, C., H-bond Relays in Proton-Coupled Electron Transfers. Oxidation of a Phenol Concerted with Proton Transport to a Distal Base through an OH Relay. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (12), 5353-5358.
116. Bonin, J.; Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Tard, C., Hydrogen-Bond Relays in Concerted Proton-Electron Transfers. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (3), 372-381.
117. Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Tard, C., Inserting a Hydrogen-Bond Relay between Proton Exchanging Sites in Proton-Coupled Electron Transfers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (22), 3803-3806.
118. Froehlich, J. D.; Kubiak, C. P., Homogeneous CO₂ Reduction by Ni(cyclam) at a Glassy Carbon Electrode. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (7), 3932-3934.
119. Keith, J. A.; Grice, K. A.; Kubiak, C. P.; Carter, E. A., Elucidation of the Selectivity of Proton-Dependent Electrocatalytic CO₂ Reduction by fac-Re(bpy)(CO)₃Cl. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15823-15829.
120. Hammouche, M.; Lexa, D.; Savéant, J.-M.; Momenteau, M., Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron(0) Porphyrins. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *249* (1-2), 347-351.
121. Wong, K.-Y.; Chung, W.-H.; Lau, C.-P., The Effect of Weak Brønsted Acids on the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by a Rhenium Tricarbonyl Bipyridyl Complex. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *453* (1-2), 161-169.
122. Chen, Z.; Kang, P.; Zhang, M.-T.; Meyer, T. J., Making Syngas Electrocatalytically using a Polypyridyl Ruthenium Catalyst. *Chem. Comm.* **2014**, *50* (3), 335-337.
123. Elgrishi, N.; Chambers, M. B.; Artero, V.; Fontecave, M., Terpyridine Complexes of First Row Transition Metals and Electrochemical Reduction of CO₂ to CO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**. *Just accepted*.
124. Hu, X.; Cossairt, B. M.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; Peters, J. C., Electrocatalytic Hydrogen Evolution by Cobalt Difluoroboryl-Diglyoximate Complexes. *Chem. Comm.* **2005**, (37), 4723-4725.
125. Hu, X.; Brunschwig, B. S.; Peters, J. C., Electrocatalytic Hydrogen Evolution at Low Overpotentials by Cobalt Macrocyclic Glyoxime and Tetraimine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (29), 8988-8998.
126. Fourmond, V.; Jacques, P.-A.; Fontecave, M.; Artero, V., H₂ Evolution and Molecular Electrocatalysts: Determination of Overpotentials and Effect of Homoconjugation. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (22), 10338-10347.
127. Kilgore, U. J.; Roberts, J. A. S.; Pool, D. H.; Appel, A. M.; Stewart, M. P.; DuBois, M. R.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M.; DuBois, D. L., [Ni(PPh₂NC₆H₄X₂)₂]²⁺ Complexes as Electrocatalysts for H₂ Production: Effect of Substituents, Acids, and Water on Catalytic Rates. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (15), 5861-5872.
128. Valdez, C. N.; Dempsey, J. L.; Brunschwig, B. S.; Winkler, J. R.; Gray, H. B., Catalytic Hydrogen Evolution from a Covalently linked Dicobaloxime. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109* (39), 15589-15593.
129. Costentin, C.; Savéant, J. M., Multi-Electron Multi-Step Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Benchmarking of Homogeneous Catalysts. *ChemElectroChem* **2014**, *Just Accepted*.
130. Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J. M., Benchmarking Electrogenerated Iron(0)5,15-bis(2',6'-dihydroxy-phenyl)-10,20-bis(pentafluorophenyl)-Porphyrin as a New and Efficient Homogeneous Catalyst for CO₂-to-CO Conversion. *Submitted* **2014**.
131. Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J. M., Pending Acid-Base Groups in Molecular Catalysts: H-Bond Promoters or Proton Relays? Conversion of CO₂ to CO by Electrogenerated Iron(0)Porphyrins Bearing Prepositioned Phenol Functionalities. Mechanisms. *Submitted* **2014**.
132. Niño, M. E.; Giraldo, S. A.; Páez-Mozo, E. A., Olefin Oxidation with Dioxygen Catalyzed by Porphyrins and Phthalocyanines Intercalated in α -Zirconium Phosphate. *J. Mol. Cat. A* **2001**, *175* (1-2), 139-151.

133. Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S., Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrromethanes. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (4), 1391-1396.
134. Isse, A. A.; Gennaro, A., Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode and the Problem of Interconversion of Potentials in Different Solvents. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (23), 7894-7899.
135. Matsuura, N.; Umemoto, K.; Takeuchi, Z.; Ichii, Standard Potentials of Alkali Metals, Silver, and Thallium Metal/Ion Couples in N,N'-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, and Propylene Carbonate. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1974**, *47* (4), 813-817.
136. Marcus, Y., *Ion Properties*. Marcel Dekker: New York, 1997.
137. Andrieux, C. P.; Gallardo, I.; Savéant, J.-M.; Su, K.-B., Dissociative Electron Transfer. Homogeneous and Heterogeneous Reductive Cleavage of the Carbon-Halogen Bond in Simple Aliphatic Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (4), 638-647.
138. Andrieux, C. P.; Le Gorande, A.; Savéant, J.-M., Electron Transfer and Bond Breaking. Examples of Passage from a Sequential to a Concerted Mechanism in the Electrochemical Reductive Cleavage of Arylmethyl halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (17), 6892-6904.
139. Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J., *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker ed.; New York, 1995.
140. Gennaro, A.; Isse, A. A.; Vianello, E., Solubility and Electrochemical Determination of CO₂ in some Dipolar Aprotic Solvents. *J. Electroanal. Chem. Int. Electrochem.* **1990**, *289*, 203.
141. Geiger, R. A.; Leto, D. F.; Chattopadhyay, S.; Dorlet, P.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Jackson, T. A., Geometric and Electronic Structures of Peroxomanganese(III) Complexes supported by Pentadentate Amino-Pyridine and -Imidazole Ligands. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (20), 10190-10203.
142. *CRC handbook of chemistry and physics*. 89 ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2008; p 2692.
143. Costentin, C.; Evans, D. H.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Singh, P. S., Electrochemical Approach to Concerted Proton and Electron Transfers. Reduction of the Water-Superoxide Ion Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (36), 12490-12491.

Résumé

Les réactions de transfert couplé électron/proton et rupture de liaison sont présentes dans de nombreux processus, et notamment dans les réactions d'activation des petites molécules comme H₂O ou CO₂. Le contexte écologique actuel (ressources limitées en énergies fossiles et réchauffement climatique par les gaz à effet de serre émis) nous impose de trouver des sources d'énergies alternatives et non polluantes. L'énergie produite via l'utilisation de flux naturels (énergie solaire, éolienne...) doit être stockée pour permettre une utilisation à la demande. La liaison chimique peut permettre de répondre à cette problématique du stockage, ce qui passe par l'activation de petites molécules abondantes comme le CO₂ (gaz à effet de serre) via des processus électrocatalytiques impliquant des complexes de métaux de transition comme catalyseurs. L'étude mécanistique de ces réactions est nécessaire afin de permettre l'élaboration raisonnée de ces catalyseurs moléculaires. L'étude de la réduction du CO₂ en CO catalysée par une porphyrine de fer (FeTPP) et de la réduction des dérivés halogénoalkylés catalysée par la CoTPP a permis de mettre en lumière le rôle prépondérant du donneur de proton exogène et qu'une catalyse efficace passe par la concertation totale ou partielle des différents événements impliqués dans la réaction (transfert d'électron, transfert de proton et rupture de liaison C-O ou C-Métal) permettant ainsi d'éviter le passage par des intermédiaires coûteux en énergie. Ces observations nous ont permis d'élaborer de manière raisonnée deux catalyseurs de la famille des porphyrines de fer (CAT et FCAT) possédant le donneur de proton directement sur la molécule pour la réduction du CO₂ en CO, réduction d'intérêt majeur actuellement. L'étude mécanistique a montré que la cinétique de l'étape cinétiquement déterminante était contrôlée par une étape mettant en jeu un transfert d'électron, la rupture d'une liaison C-O et un voire deux transferts de proton agissant de manière totalement concertés. La présence du donneur de proton sur la molécule est un élément incontournable d'une catalyse efficace, puisqu'il sert à la fois de relais pour les protons exogènes et permet de stabiliser l'intermédiaire formé (adduit Fe(0)-CO₂) par liaisons hydrogènes. Une définition précise de la fréquence de renouvellement qui a permis de lier celle-ci à la surtension et une analyse comparative avec les autres catalyseurs présents dans la littérature a permis d'affirmer que FCAT est, actuellement, le meilleur catalyseur moléculaire homogène pour la réduction du CO₂ en CO.

Mots-clefs : transfert d'électron, transfert de proton, rupture de liaison, catalyse homogène, porphyrine de fer, réduction du CO₂, étude mécanistique, fréquence de renouvellement *TOF*, nombre de renouvellement *TON*, surtension η , voltamétrie cyclique.

Abstract

Proton Coupled Electron Transfer are involved in a huge number of processes, especially in catalytic activation of small molecules such as H₂O or CO₂. The actual ecological background requires the use of alternative nonpolluting resources. The production of energy thanks to natural flow implies storage to permit a use on demand. Chemical bonds seem to be a solution through the activation of small molecules by using metal transition complexes as catalysts in electrocatalytic reactions. The mechanistic studies of these reactions are necessary to promote a reasoned elaboration of molecular catalysts. The study of CO₂ reduction to CO catalyzed by an iron porphyrin (FeTPP) and the reduction of alkylhalide derivatives by CoTPP as catalyst shed light on the importance of the exogenous proton donor and that an efficient catalysis goes through an all concerted pathway avoiding highly energetic intermediates. Thanks to those experimental observations, we performed the reasoned elaboration of two new catalysts which are iron porphyrins (CAT and FCAT) owing pendant proton donor directly on the molecule for the catalytic reduction of CO₂ to CO, which is currently a burning issue. The mechanistic study showed that the kinetic of the rate determining step is controlled by a step implying an electron transfer, the bond cleavage of a C-O bond and one even two proton transfers which are all concerted. The pendant proton donor is essential for an efficient catalysis, serving as a proton relay for the exogenous proton and also allowing a stabilization of the intermediate (Fe(0)CO₂) through hydrogen bonding. A precise definition of turnover frequency which is now linked to the overpotential and a benchmarking of the different existing catalysts permit to affirm that FCAT is currently the best homogeneous molecular catalyst for the reduction of CO₂ to CO.

Key words: electron transfer, proton transfer, bond breaking, homogeneous catalysis, iron porphyrin, CO₂ reduction, mechanistic study, turnover frequency *TOF*, turnover number *TON*, overpotential η , cyclic voltammetry.